

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-260371

(43)Date of publication of application : 08.10.1996

(51)Int.Cl. D21C 9/10
D21C 9/02
D21C 9/147

(21)Application number : 07-305391 (71)Applicant : ALCELL TECHNOLOGIES
INC

(22)Date of filing : 24.11.1995 (72)Inventor : CRONLUND MALCOLM
LORA JAIRO H
POWERS JEANNE
SINGH UDAY

(30)Priority

Priority number : 94 344170 Priority date : 23.11.1994 Priority country : US

(54) CHLORINE FREE ORGANOSOLV PULP

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a batch or continuous process for counter-currently recycling bleaching filtrate for delignification and bleaching of a pulp.

SOLUTION: The oxygen delignification of a pulp is excessively achieved to about 50% to about 76% measure by a kappa number, and on the other hand, the viscosity of the pulp is only slightly reduced within the range of about 2 to about 5 cps. The bleaching of the delignified pulp is achieved by a peroxide compound and ozone, and the pulp brightness of about 82-88 ISO can be achieved at zero level TOX content from a bleaching chemical and at zero level AOX content in bleaching effluent. High brightness of about 90 to about 92 is achieved by the addition of a very low level chlorine-based bleaching chemical. The AOX content of the corresponding bleaching effluent is ≤ 200 . The bleaching filtrate can be recycled for using the filtrate for pulp cleaning or in an organosolv pulping process, and the pollution can be removed by typically combining extreme energy saving with chlorine-based bleaching.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-260371

(43) 公開日 平成8年(1996)10月8日

(51) Int.Cl. ⁴	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
D 2 1 C	9/10		D 2 1 C	9/10 A
	9/02			9/02
	9/147			9/147

審査請求 未請求 請求項の数25 O L (全 27 頁)

(21) 出願番号	特願平7-305391	(71) 出願人	595171118 アルセル・テクノロジーズ・インコーポレイテッド カナダ国エイチ3ビー・4ダブリュ8、モントリール・ケベック、スイート・3800、レネーレヴエスク・プールヴァード・ウエスト・1250
(22) 出願日	平成7年(1995)11月24日	(72) 発明者	マルコム・クロンランド アメリカ合衆国ニューヨーク州14051イー スト・アムハースト、オールド・ボスト・ ロード・8221
(31) 優先権主張番号	3 4 4 1 7 0	(74) 代理人	弁理士 古谷 肇 (外2名)
(32) 優先日	1994年11月23日		
(33) 優先権主張国	米国 (U S)		

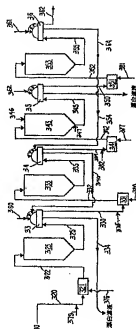
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 塩素不含オルガノソルバブル

(57) 【要約】

【目的】 本発明はパルプの脱リグニン及び漂白のための漂白濾液の向流的リサイクルを行うバッチ及び連続プロセスを提供する。

【構成】 パルプの酸素脱リグニンがカップ数で測定して約50%から約70%まで超過して達成され、一方パルプ粘度は約2 から約5 cps の範囲でごく僅かしか減少しない。脱リグニンパルプの漂白は過酸化化合物及びオゾンで達成され、約82乃至88 I S O のパルプ白色度が、塩素ベースの漂白薬品からの T O X 含量がゼロレベルで、漂白流出液中の A O X がゼロレベルで達成され得る。約90乃至約92の白色度というより高い白色度が又非常に低いレベルの塩素ベース漂白薬品の添加により達成され得る。対応する漂白流出物の A O X 含量は 200以下である。漂白濾液はパルプ洗浄のため及びオルガノソルバブル化プロセスに使用するためリサイクル可能で、顕著なエネルギー節約と、塩素ベースの漂白に典型的に組み合っている汚染が除かれなくてもその緩和を生ずる。本発明は又プロセスから導かれる漂白パルプ製品とプロセスを遂行するための装置に係わる。



1

【特許請求の範囲】

【請求項1】オルガノソルバブルを一又はより多くの脱リグニン段階において脱リグニンし、その最初の値の約25%より少ないカッパ数をもち且つ実質上変化しないバルブ粘度をもつ脱リグニンバルブを得；該脱リグニンバルブを洗浄して洗浄された脱リグニンバルブを製造し；該洗浄された脱リグニンバルブを一又はより多くの漂白段階において最低約82 ISOの白色度まで漂白し；該漂白されたバルブを洗浄して洗浄された漂白バルブを製造する；各段を含むオルガノソルバブルの脱リグニン及び漂白のための方法。

【請求項2】該洗浄段の各々が濾液を製造し、該脱リグニンバルブ洗浄又は該漂白バルブ洗浄段の一つ又はより多くから製造される該濾液の少なくとも一部がより以前のバルブ洗浄段に対し向流的にリサイクルされる請求項1の方法。

【請求項3】オルガノソルバブルを過酸化化合物で部分的に脱リグニンして、減少されたカッパ数をもつ部分的に脱リグニンされたバルブを形成し；該部分的に脱リグニンされたバルブを洗浄して洗浄された部分的に脱リグニンされたバルブを製造し；該洗浄された部分的に脱リグニンされたバルブを酸素で実質上脱リグニンしてその最初の値の約25%より少ない実質上減少されたカッパ数をもつ実質上脱リグニンされたバルブを得；該実質上脱リグニンされたバルブを洗浄して洗浄された実質上脱リグニンされたバルブを製造し；該洗浄された実質上脱リグニンされたバルブを過酸化化合物又はオゾンで部分的に漂白し；該部分的に漂白されたバルブを洗浄して洗浄された部分的に漂白されたバルブを過酸化化合物で実質上漂白して、最低白色度約82 ISOへと該バルブを漂白し；該実質上漂白されたバルブを洗浄して洗浄された漂白バルブを製造する；各段を含む、バルブ粘度が本質的に一定のままであるオルガノソルバブルの脱リグニン及び漂白方法。

【請求項4】該洗浄段の各々が濾液を製造し、該漂白された脱リグニンバルブ洗浄段、該実質上脱リグニンされたバルブ洗浄段、該部分的に脱リグニンされたバルブ洗浄段又は上記洗浄段の組み合わせの一又は以上からの濾液の少なくとも一部がより以前のバルブ洗浄段へ向流的にリサイクルされる請求項3の方法。

【請求項5】オルガノソルバブルを酸素で部分的に脱リグニンして、その最初の値の約25%より少ない減少されたカッパ数をもつ部分的に脱リグニンされたバルブを形成し；該部分的に脱リグニンバルブを洗浄して洗浄された部分的に脱リグニンバルブを製造し；該洗浄された部分的に脱リグニンバルブを二酸化塩素で部分的に漂白して部分的に漂白されたバルブを得；該部分的に漂白バルブを洗浄して洗浄された部分的に漂白バルブを製造し；該洗浄された部分的に漂白バルブを酸化性又はアルカリ性抽出段において実質上脱リグニンし；該実質上脱リグニンされた

(2)

2

バルブを洗浄して洗浄された実質上脱リグニンバルブを製造し；該洗浄された実質上脱リグニンバルブを二酸化塩素で実質上漂白して該バルブを最低白色度約89 ISOまで漂白し；該実質上漂白されたバルブを洗浄して洗浄された漂白バルブを製造する；各段を含む、該バルブ粘度が実質上一定のままである、オルガノソルバブルの脱リグニン及び漂白方法。

【請求項6】該洗浄段の各々が濾液を製造し、該実質上漂白されたバルブ洗浄段から上記濾液の少なくとも一部がより以前のバルブ洗浄段へ向流的にリサイクルされる請求項5の方法。

【請求項7】二酸化塩素部分漂白段が、該部分的に脱リグニンバルブを約0.15%乃至約2% (w/w) 二酸化塩素の二酸化塩素溶液と、高温度を維持しつつ混合し；該混合物を予め定められた反応時間高温度を維持しつつ反応させて該バルブを部分的に漂白すること、を含む請求項5の方法。

【請求項8】オルガノソルバブルを酸素で部分的に脱リグニンして、その最初の値の約25%より少ない減少されたカッパ数をもつ部分的に脱リグニンされたバルブを形成し；該部分的に脱リグニンバルブを洗浄して洗浄された部分的に脱リグニンバルブを製造し；該洗浄された部分的に脱リグニンバルブを過酸化化合物又はオゾンで部分的に漂白し、

該部分的に漂白バルブを洗浄して洗浄された部分的に漂白バルブを製造し；該洗浄された部分的に漂白バルブを二酸化塩素で実質上漂白して該バルブを最低白色度約82 ISOまで漂白し；該実質上漂白されたバルブを洗浄して洗浄された漂白バルブを製造する；各段を含む、該バルブ粘度が実質上一定のままである、オルガノソルバブルの脱リグニン及び漂白方法。

【請求項9】該洗浄段の各々が濾液を製造し、該部分的に漂白バルブ洗浄段から上記濾液の少なくとも一部が該脱リグニンバルブ洗浄段へ向流的にリサイクルされる請求項8の方法。

【請求項10】該洗浄段の各々が濾液を製造し、該脱リグニンバルブが該部分的に漂白バルブ洗浄段からの濾液で洗浄され、その後該濾液が該脱リグニン及び実質上漂白バルブ洗浄段から集められる請求項8の方法。

【請求項11】過酸化化合物を利用する該部分的に漂白段が、該バルブをpH約2乃至約3における酸洗浄段で処理することを含む段により先行される、請求項8の方法。

【請求項12】該過酸化化合物を利用する該部分的に漂白段が、該バルブをキレート剤で処理することを含む段により先行される、請求項8の方法。

【請求項13】二酸化塩素部分漂白段が、該部分的に脱リグニンバルブを約0.15%乃至約2% (w/w) 二酸化塩素の二酸化塩素溶液と、高温度を維持しつつ混合し；該混合物を予め定められた反応時間高温度を維持

50

3

しつづつ反応させて該バルブを部分的に漂白すること、を含む請求項8の方法。

【請求項14】 オルガノソルバルブを酸素で部分的に脱リグニンして、その最初の値の約25%より少ない減少されたカッパ数をもつ部分的に脱リグニンされたバルブを形成し；該部分的脱リグニンバルブを洗浄して洗浄された部分的脱リグニンバルブを製造し；該洗浄された部分的脱リグニンバルブを酸性性抽出又はアルカリ性抽出段において実質上脱リグニンし；該実質上脱リグニンされたバルブを洗浄して洗浄された実質上脱リグニンバルブを製造し；該洗浄された実質上脱リグニンバルブを過酸化水素又はオゾンで部分的に漂白し；該部分的に漂白されたバルブを洗浄して洗浄された部分的漂白バルブを洗浄し；該洗浄された部分的漂白バルブを過酸化水素で実質上漂白して該バルブを最低白度約89 ISOまで漂白し；該実質上漂白されたバルブを洗浄して洗浄された漂白バルブを製造する；各段を含む、該バルブ粘度が実質上一定のままである、オルガノソルバルブの脱リグニン及び漂白方法。

【請求項15】 該洗浄段の各々が濾液を製造し、該実質上漂白されたバルブ洗浄段、該部分的漂白バルブ洗浄段又は該実質上脱リグニン洗浄段の又はより多くからの上記濾液の少なくとも一部がより以前のバルブ洗浄段へ向流的にリサイクルされる請求項14の方法。

【請求項16】 酸素部分脱リグニン段が、該洗浄された部分脱リグニンバルブを約2%乃至約8% (w/w) の苛性アルカリ溶液を混合してバルブスラリーを形成し、且つ該バルブスラリーを酸素ガスと高剪断力(shear)において混合し、その間高い圧力及び温度を維持し；該酸素化されたバルブスラリーを予め定められた反応時間反応させて該バルブを実質上脱リグニンすること、を含む請求項14の方法。

【請求項17】 酸性性抽出段が、該部分的脱リグニンバルブを約0.5%乃至約3% (w/w) の苛性アルカリの溶液と混合してバルブスラリーを形成し、且つ該バルブスラリーを酸素ガスと高剪断力において混合して、その間高い圧力及び温度を維持して混合物を形成し；該混合物を予め定められた反応時間反応させて該バルブを実質上脱リグニンすること、を含む請求項14の方法。

【請求項18】 更に該混合物に約0.25%乃至約2%の過酸化水素を添加する段を含む、請求項17の方法。

【請求項19】 アルカリ性抽出段が、該部分的に脱リグニンされたバルブを約0.5%乃至約2% (w/w) の苛性アルカリ溶液と高温度を維持しつつ混合し；該混合物を予め定められた反応時間高温度を維持しつつ反応させて該バルブを実質上脱リグニンすること、を含む請求項14の方法。

【請求項20】 過酸部分漂白段が、該実質上脱リグニンバルブを約0.2%乃至約3% (w/w)

4

過酸化水素と混合し；該バルブ混合物を蒸気で高温まで加熱し；加熱されたバルブ混合物を予め定められた反応時間反応させて該バルブを部分的に漂白すること、を含む請求項14の方法。

【請求項21】 該過酸漂白段が該バルブを約2乃至約3のpHにおいて酸洗浄段で処理することを含む段により先行される請求項14の方法。

【請求項22】 該過酸漂白段が該バルブをキレート剤で処理することを含む段により先行される請求項14の方法。

【請求項23】 オゾン部分漂白段が、該実質上脱リグニンバルブを約0.2%乃至約2% オゾン (w/w) のオゾンと酸性pHを維持しつつ混合し；該混合物を予め定められた時間反応させて該バルブを部分的に漂白すること、を含む請求項14の方法。

【請求項24】 過酸実質上漂白段が、該部分的漂白バルブを約0.2%乃至約2% 過酸化水素と混合し；該バルブ混合物を蒸気で高温まで加熱し；該加熱されたバルブ混合物を予め定められた反応時間反応させて該バルブを実質上漂白すること、を含む請求項14の方法。

【請求項25】 約82 ISOの最低白度をもつ全く塩素不含の漂白オルガノバルブ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の背景】 近年、環境中に排出される産業廃棄物、放出水及び固体廃棄物についての国民的関心が増大している。市場及び規制の圧力が今や凡ての産業の分野における製造業者に環境へのこの廃棄物の負荷を最小にすることを要求している。

【0002】 バルブ漂白産業においては、バルブ工場の漂白プラントからの流出物が公衆の及び政府の精査を受けている。かかる流出物は塩素化された有機漂白反応生成物を含み、これらは一般にそれらの吸着可能な有機ハロゲン (AOX) によって測定される。漂白されたバルブは又塩素化された有機残渣を含有し得るが、これらは一般にそれらの総有機ハロゲン (TOX) により測定される。

【0003】 トロント大学のアール(Earl)及びリープ(R. Leeve)は、漂白プラントにおけるAOXのレベルを研究し、そして漂白プロセス中で生成されるAOXのレベルを予報するための実験的關係を発展させた。リープのグループによれば、漂白プラント流出物中のAOXは漂白プロセスに使用される分子状塩素(Cl₂)の重量の約20%、又二酸化塩素(ClO₂)の重量の5.3%である。通常の漂白テクノロジーで、軟材クラフトバルブを漂白するのに慣用される塩素及び二酸化塩素の量を用いると、未処理の漂白プラント流出物中のAOXは漂白されたバルブのトン当り5乃至8 kg AOXの範囲であることがわかる。二次的処理システムはこのAOXの追

50

加の40%乃至60%を除き、これは受け取る水へ排出されるAOXの範囲が1トン当たり約2乃至6.8kgAOXであるだろうことを指示する。現状の規制のターゲットは1トン当たり約2.5kgAOXのマキシマムを許可し、予見し得る将来において1トン当たり1.5gへ更に制限する様に思われる。

【0004】塩素ベース漂白製品の使用は付加的にパルプ中にいくらかの塩素化された有機残渣を残す。リープのグループによる最近の研究は、カナダの工場（そこでは殆どの工場が酸素脱リグニンをもたない）からの漂白された軟材クラフトパルプ中の合計のTOXが400乃至600百万当り部(npm)の範囲であり、且つ漂白された硬材クラフトパルプに対しては2,000ppmという高い値が決定されたことを示している。

【0005】それ故にクラフトプロセス型の伝統的パルプ工場は木材パルプの脱リグニンを増大するための新しい蒸発条件を含む、又は塩素含有漂白剤の消費を減少するために漂白の前に酸素脱リグニンをを行うことを企てた。酸素脱リグニンにおける他の企図は分子状塩素に対する二酸化塩素の置換を含む、これは原子状塩素のずっとより低いレベルで均等な漂白を与えるためである。これらのテクノロジーの組合せはクラフト工場が1トン当たり1.5kgAOX上限に適合するための手段を提供する筈である。

【0006】他方、塩素不含漂白製品を含む新しい漂白プロセスが発達されつつある。通常のクラフト軟材パルプに対しては、酸素、オゾン及び過酸化水素を用いる漂白プロセスが発達された。酸素及び過酸化水素で漂白された軟材クラフトパルプは低い白色度のものであり、問題のある強度的特性を有する。クラフト及びサルファイトパルプ化プロセスについての他の発展は塩素含有漂白剤の使用を除去するための努力においてオゾン漂白装置の導入を含む。

【0007】併しながら、硬材種又は軟材種の何れに対してもパルプ強度に対し産業の標準を構成するクラフトパルプについては、塩素又は二酸化塩素を漂白剤として得られた白色度レベルと比較すると、より低い白色度レベルしか達成されていない。

【0008】産業廃棄物流出物のリサイクルの可能性を含んで、非塩素漂白剤の使用からは、付加的な環境的及び経済的利益がある。更に、非塩素漂白剤を用いる漂白プロセスは凡ての漂白プラント残渣を燃焼により処理するという潜在的な可能性を有する。現在、酸素脱リグニンをを用いる漂白プロセスはこの段から工場の薬品回収システムへ漂白流出物をリサイクルすることができる。そこに付随する利益は、二次的処理システムへの要求の減少及び化学的処理費用の減少を含む。それに加えて、流出物がリサイクル及びより清浄な産業廃棄物流出物の排出を通して、産業廃棄物処理に伴う費用は減少する。それ故、リサイクルされた流出物を使用し、新鮮な水の要求が少な

く、且つ産業廃棄物の排出が少なく、それらの凡てがプラント操業費用における全体的減少を生ずる様な工業的プロセスを考案することは有利である。

【0009】上述の目的をもって設計された工業的プロセスは「密閉された工場(Closed-Mill)」というコンセプトを使用する。このコンセプトは水を含み凡てのプロセスの薬品がリサイクルされ、且つ又熱を含む殆ど凡ての廃棄物が再使用されることを要求する。

【0010】例えば、米国特許第4,100,016号及び4,764,596号に述べられている如きリグニンセルロース質(lignocellulosic)材料のオルガノソルブル化(Orqano solv)パルプ化(又はALCELプロセスとも呼ばれている)により製造される木材パルプは、アルコール抽出を使用する。かかるプロセスはまた「オルガノソルブル化」は呼ばれるであろうが、強度、白色度及び清浄性(cleanliness)において同じ木材種から製造されたクラフトパルプに匹敵する市販可能な品質の硬材パルプを提供する一方、パルプ工場を密閉することに對しある明白な利益を提供する。かかるプロセスにおいては、本発明の方法により、漂白プラント流出物は最小の処理でパルプ工場に戻される。

【0011】併しながら、最適なパルプ強度のためには、オルガノソルブルパルプはクラフトパルプに比較してオルガノソルブルパルプ中のより高い残留リグニンが存在する様に蒸発(cooking)により消化(digest)されねばならない。この段におけるパルプはブラウンストック(brownstock)と呼ばれ、パルプのブラウンストック中の残留リグニンはカップ(kappa)数と呼ばれる単位により測定される。オルガノソルブルパルプに対する典型的カップ数は木材種及びその他の因子によりほぼ25乃至35であり、一方クラフト硬材パルプに対するカップ数は同じ因子に従い典型的には約17と21の間で変化するであろう。オルガノソルブルパルプにおけるより高いカップ数の結果は、クラフトパルプに比較して一般に漂白製品のより大きな量が同じ白色度レベルにおいて漂白パルプを製造するために使用されねばならないということである。併しながらクラフトパルプに比較して、本発明の方法は、インターナショナル オーガニゼーション フォースタンダーライゼーション(International Organization for Standardization, ISO)により測定された時間様な白色度をもつ漂白パルプを達成するために、酸素及び水酸化ナトリウム以外に、より少ない量の漂白化合物が必要としない。

【0012】パルプ強度の一つの指標である粘度(センチポイズ, cps, TAPPIスタンダードT-230)は又パルプの重要な特性の一つである。オルガノソルブルパルプのブラウンストックの典型的粘度は約45乃至200cpsの範囲であり、より低い値はより低い粘度又は強度を指示する。漂白プロセスの間に粘度における減少はできるだけ小さいのが望ましいが、それは粘度の損失は普通

の引張、破裂及び引裂強度により測定されたバルブ強度における減少と通常関連しているからである。

【0013】クラフトプロセスの一つの不利は、クラフトバルブのブラウンストックの酸素脱リグニンが50%を超える時、これはブラウンストックのカップ数の50%超の減少に相当するが、このバルブの酸素脱リグニンが許容し得る限界以上のバルブ強度の減少を生ずることである。

【0014】これに対比して、本発明の方法は塩素含有漂白薬品の使用なしにバルブが85ISO以上に漂白され得ることを示す。正味の結果は非常に低いレベルの吸着可能な有機ハロゲン(AOX)及び総有機ハロゲン(TOX)しか漂白流出物及び漂白バルブ中にそれぞれ存在しないということである。それに加えて、もし85ISO以上の白色度が要求されるならば、それは未処理漂白プラント流出物中の有機ハロゲンがバルブ当たり約0.5kgAOXである様な低いレベルの二酸化塩素の使用で達成される。

【0015】

【発明の総括】本発明の主たる目的は、バルブの残留リグニンが約50%を超え約70%まで減少され、且つバルブ粘度における減少が殆ど又は全くなく、バルブの酸素脱リグニンのためのプロセスを提供することである。

【0016】本発明の他の目的は、バルブの残留リグニンが約80%を超え約90%まで減少され、バルブ粘度における減少は殆ど又は全くなく、約2乃至5cps以内である、バルブのオゾンによるそれ以外の脱リグニンのためのプロセスを提供することである。

【0017】本発明の他の目的は、酸素処理バルブを過酸化物及び酸素で補強されたアルカリ抽出段により更に脱リグニン化して、バルブの残留リグニンが約80%を超え約90%まで減少され、バルブ粘度における減少が殆ど又は全くなく、約2乃至5cps以内であるプロセスを提供することである。

【0018】本発明の他の目的は、塩素をベースとする漂白薬品を用いることなく、約70ISOを超え90ISO以上までの白色度へ脱リグニンバルブを漂白するためのプロセスを提供することである。

【0019】本発明の他の目的は、同じ木材種からのクラフトバルブと比較して相対的に高いカップ数をもつオルガノソルバルブを、高い白色度レベルへ且つ強度の損失なしに脱リグニン漂白することである。

【0020】本発明の一つの観点において、バルブの残留リグニンが50%を超え約70%まで減少し、バルブ粘度においては殆ど又は全く減少がないバルブの酸素脱リグニンのためのプロセスが提供される。

【0021】本発明の他の観点においては、バルブのブラウンストックを、酸素脱リグニンの実施の前に、過酢酸又は過酸化水素の如き過酸化化合物で前処理することからなる、酸素脱リグニンの効果を増大するためのプロセス

が提供される。

【0022】本発明の他の観点においては、バルブのブラウンストックを、酸素脱リグニンの前にオゾンで前処理することからなる、酸素脱リグニンの効果を増大するためのプロセスが提供される。

【0023】本発明の他の観点においては、脱リグニンされたバルブを過酢酸又は過酸化水素の如き過酸化化合物で処理することからなる、酸素脱リグニンの効果を増大するためのプロセスが提供される。

【0024】本発明の他の観点においては、脱リグニンされたバルブをオゾンで処理することからなる、酸素脱リグニンの効果を増大するためのプロセスが提供される。

【0025】本発明の他の観点においては、バルブのブラウンストックを酸素脱リグニンを実施する前にオゾンで前処理して酸素脱リグニンの効果を増大するためのプロセスが提供される。

【0026】本発明のまだ他の観点においては、バルブのブラウンストックを酸素脱リグニンを実施する前に過酸化化合物で前処理し、そして生ずるバルブを過酢酸又は過酸化水素の如き過酸化化合物で処理することからなる、酸素脱リグニンの効果を増大するためのプロセスが提供される。

【0027】本発明のまだ他の観点においては、バルブのブラウンストックを酸素脱リグニンを実施する前にオゾンで前処理し、そして生ずるバルブを過酢酸又は過酸化水素の如き過酸化化合物で処理することからなる、酸素脱リグニンの効果を増大するためのプロセスが提供される。

【0028】本発明の尚他の観点においては、酸素脱リグニンを実施し、生ずるバルブを過酢酸、過酸化水素又は過酢酸と過酸化水素の両者の組み合わせの二つの漂白段で処理することからなる酸素脱リグニンの効果を増大するためのプロセスが提供される。

【0029】本発明の尚他の観点においては、酸素脱リグニンを実施し、生ずるバルブを過酢酸、過酸化水素及びオゾンで、又は過酢酸及び過酸化水素又はオゾンの両者の組み合わせの二つの漂白段で処理することからなる酸素脱リグニンの効果を増大するためのプロセスが提供される。

【0030】本発明の他の観点においては、漂白液(filtrate)がバルブのブラウンストックを洗浄するために用いられ、その後連続バルブ化プロセスにおける再使用のためリサイクルされる。バルブの脱リグニン及び漂白のための連続的プロセスが提供される。

【0031】本発明の他の特徴及び利益は、以下の好ましい実施態様についての叙述から明らかである。

【0032】

【好適実施態様の詳細な説明】本発明は一般にクラフト及びオルガノソルバルブ化プロセスから得られるバル

ブの脱リグニン及び漂白に関する。プロセスの脱リグニン及び漂白工程は、バッチ又は連続方法の何れでも遂行される。バルブは塩素で脱リグニンされ且つ漂白され得て、カッパ(kappa) 値はバルブ粘度における何ら著しい減少なしに50%を超えてそして好ましくは約50%から約76%までの範囲減少され得る。商業的に許容される高い白色度のレベルも又達成され得る。本発明の実施からの漂白流出流は厳しい環境規制に合致し又はそれを超えている。

【0033】本発明のバッチ又は連続プロセスの何れによっても、オルガノソルバルブの酸素脱リグニンは約50%を超えて好ましくは約76%までのカッパ数の削減を約8 cps より少なく、好ましくは約2乃至5 cps 以内という、粘度値における著しい減少なしに達成する。

【0034】図1は29という当初のカッパ数をもつアルセル(AL CELL) バルブの様なオルガノソルバルブが約10のカッパ数まで酸素を用いて脱リグニンされ得ること、即ち約67%の脱リグニンを示す。併しながら黒丸(closed circle) により図2に示す如く、アルセルバルブの粘度は増大する脱リグニンと共に本質的に変化がない。対比的に、図2で白丸(open circle) により示す如く、クラフト材材のブラウンストックは増加する脱リグニンと共に直線的な粘度減少を示し、他者より報告される通りである。一般にクラフト硬材バルブは酸素脱リグニンで粘度における同様な減少を示す。約50%の脱リグニンにおいて、バルブ粘度はそれ以上の脱リグニンがバルブの強度特性をひどく損ない始めるであろう点まで減少する。図2は更に酸素で脱リグニンされたバルブのカッパ数が比較的にブラウンストックのカッパ数からは独立しており、最終のカッパ数が酸素脱リグニンに対しては約9乃至13の範囲であることを示す。より温和な反応条件を提示する酸化抽出により脱リグニンされたバルブに対する最終のカッパ数は約16乃至18の範囲である。

【0035】図3、4及び4図の明解曲線に関しては、オルガノソルバルブに対する粘度特性は同じ木材種についてはクラフトバルブのそれらと同等であるということが見られ得る。明解曲線は P F 機明解曲線(mill beating curve)であり、T A P P I スタンダード2480 M-85により得られる。曲線上に示された物理的性質は、T A P P I スタンダード2200 M-88、403 OM-85、414 OM-88及び494 OM-88により測定される。使用される漂白順序は実施例16、14及び19に述べられるものと類似であった。

【0036】更に、バルブの脱リグニン及び漂白は、商業的に許容し得る白色度レベルを達成するため、再び著しい粘度損失なしに、バルブを過酸又は過酸化水素の何れかと単独で、段をつけた露出(staged exposures)で、又は酸素脱リグニンに引き続き、又は酸素脱リグニンの前又は後の何れかで接触させることにより増大され

得る。オゾン段が又酸素脱リグニンと組み合わせ、且つ過酸化水素又は過酸の前又は後の何れかで用いられ得る。ここでも再び、商業的に許容可能な白色度レベルが達成される。

【0037】一般に、オルガノソルバルブプロセスは約20乃至約40の典型的なカッパ数での残留リグニン含量をもつ硬材バルブ繊維をつくり出す。本発明の方法により、約40のブラウンストックカッパ数をもつオルガノソルバルブは一つの処理段(stage)で約10のカッパ数へ脱リグニンされ得て、これは酸素段のみで約75%の減少から約90%までのカッパ数へ脱リグニンされる。

【0038】バルブのブラウンストックの過酸化水素又は過酸の如き過酸化化合物での処理は、過酸又は過酸化水素の何れかに対して、絶乾(oven dry, o.d.)バルブに対し約0.5%から約4% (w/w) 過酸化化合物の範囲で、酸素脱リグニン後カッパ数の減少を生ずる。即ち単一の酸素脱リグニン段後のカッパ数と比較して、約5から約7までのカッパ数へと、約追加の50%という減少を生ずる。

【0039】過酸化化合物による前処理をして、又は前処理なしに酸素脱リグニン後、過酸又は過酸化水素の何れかで処理したバルブは同様に処理したクラフトバルブと比較して増大した漂白レスポンスを示す。酸素脱リグニン後過酸化化合物でのバルブ処理の結果は、より少ない漂白段階し特定の白色度レベルに到達するのに要求されず、及びより低い量の漂白薬品しか要求されないということである。

【0040】増大した漂白レスポンスは、バルブが酸素脱リグニンの前に過酸化化合物で前処理され、次いで過酸化化合物による一又は以上の段で処理される時得られる。約83から90 I S Oまでの白色度が達成され得るが、これはバルブが過酸化化合物で前処理されないが、しかし塩素ベースの漂白薬品で処理された時得られるのと同じ白色度の範囲である。一つのそれに加えての利点は、これらのバルブが塩素ベース漂白薬品からのT O X含有量がゼロレベルであり、それに対応して漂白流出物も又A O X含有量がゼロレベルであることである。

【0041】増大した漂白レスポンスは又バルブが酸素脱リグニンの前又は後の何れかでオゾンで処理され、酸素脱リグニンに続いて一又は以上の過酸化化合物段で処理する時又得られる。これらのバルブは約82から900 I S Oの白色度を有し、これはバルブがオゾンで処理されないが、しかし塩素ベースの漂白薬品で処理された時得られるのと同じ白色度の範囲である。再び、これらのバルブが塩素ベース漂白薬品からのT O X含有量がゼロレベルであり、それに対応して漂白流出物も又A O X含有量がゼロレベルであるというそれに加えての利点がある。

【0042】増大した漂白レスポンスは又、バルブが連

統的脱リグニン及び漂白プロセスで処理され、その酸化化合物で酸素脱リグニンの前又は後に処理し、引き続き過酸化化合物又はオゾンの何れかで漂白段で処理する時得られる。約83から約90%のI S Oの白色度が得られる。さもなくばバルブが二酸化塩素段で処理される時、約90から約92 I S Oの白色度が得られる。

【0043】一般に、脱リグニン又は漂白の前に、バルブのブラウNSTOCKはアルコール溶液で洗浄される。このアルコール溶液は次のものからなる；約40から約80%（容量）までの水混和性の1乃至4炭素原子の低級脂肪族アルコール（例えば、メタノール、エタノール、イソプロパノール又は3級ブタノール）；約20から約60%までの水；及びもし必要なら、脱リグニン又は漂白の前に可溶性リグニンを除くための硫酸（例えば硫酸、硫酸、硝酸又は硝酸）又は有機酸（例えば酢酸、好ましくは酢酸、蟻酸又は過酸）の如き水溶性強酸の少量。アルコールで洗浄されたバルブは再び水で洗浄されて残留アルコールを除去し、バッチ又は連続方法の何れかで脱リグニンされ且つ漂白される。

【0044】バルブのブラウNSTOCKは過酸化化合物で、例えば過酢酸（P A）又は過酸化水素（P）を用いて約1.5から約11までのpHで、好ましくは過酢酸（P A）については約2から約8までのpHで、又は好ましくは過酸化水素（P）については約8.5から約11までのpHで、且つ飽和（o. d.）バルブの量当りの過酸化化合物の重量で約0.2から約2%までの量で、好ましくは約0.5から約1.5%（w/w）の量で処理される。過酸化水素が用いられる時は、最終pHは好ましくは約8.5から約11までであり、且つ苛性ソーダの添加によりその様なレベルに保持される。バルブは約8%から約55%までの任意の濃度であり得るが、好ましくは約10%から約20%までの間である。反応時間は約0.3乃至約3時間であり、約40℃と約90℃の間の温度で反応される。

【0045】さもなくば、過酸化化合物での処理と共に、バルブのブラウNSTOCKは又別の段階で遷移金属キレート剤で飽和（o. d.）バルブ当り約0.05乃至約1%（w/w）金属キレート剤の量で、キレート化を促進するに十分長い反応時間で、例えばエチレンジアミンテトラ酢酸（E D T A）又はエチレンジアミンペンタ酢酸（D T P A）を用いて処理され、遷移金属イオン（マンガン、銅及び鉄の様な）により過酸化化合物の触媒的分解を防ぐ。遷移金属キレート剤による処理は、過酸化化合物処理段階に先立つて、又はその間の何れでも実施される。キレート化に対する別法として、バルブはこれを水で洗浄しそれを通して二酸化硫黄（S₂）ガスをpHが約2乃至約3になる様にバブルさせることにより、バルブを、最初に亜硫酸（H₂SO₃）で酸洗（sour）される。亜硫酸に対する別法として、硫酸の如き硫酸が又使用される。酸洗いされたバルブ又は金属キレート剤で前処理されたバルブは次いで過酸化化合物処理に付される。過酸

化合物処理の後、バルブは水で洗浄される。さもなくば、もし次の処理段階が酸素脱リグニンであるならば、洗浄段階は省略される。飽和（o. d.）バルブ当り約0.1%乃至約1.0%（w/w）硫酸でゲルシウムで、硫酸マンネシウムが又バルブの粘度保護のために添加される。

【0046】オゾン段（Z）又は酸素脱リグニンの前の前処理（順序Z O）又は酸素脱リグニンに続いて（順序O Z）、バルブのブラウNSTOCKを処理するために使用される。オゾンでのバルブブラウNSTOCKの処理は約1.5から約5まで、好ましくは約2から約3までのpHで、約20℃から約60℃まで、好ましくは25℃乃至約30℃の温度で行われる。pHは酸（例えば酢酸又は硫酸）を用いて適当なレベルへ調節される。バルブ濃度が約10%から約55%まで、好ましくは約4%であるのに十分な水が加えられるか又は公知の手法により取り除かれる。例えば、エタノールの様な触媒が、飽和（o. d.）バルブ当り約0.5%から約1%まで、好ましくは約0.8%（w/w）エタノールのレベルで加えられる。オゾンは公知の手法を用いて発生せられる。高濃度バルブが約20から約50%バルブ固形分で用いられる時、バルブは分離された繊維へとけけ立たせられ、繊維は急速にオゾンガスと飽和（o. d.）バルブ当り約0.2%から約2%（w/w）オゾンの濃度で混合される。中程度の濃度のバルブが用いられる時、オゾンはバルブへオゾン含有溶液としてか又はガスとしてかの何れかで導入される。オゾン溶液はまずオゾン水をの上に高圧力で圧縮し、この圧力はオゾン濃度がオゾン溶液がバルブと混合された時飽和（o. d.）バルブ当り約0.2%から約2%（w/w）オゾンである様に十分なオゾンが溶解するに十分である様に。すなわちオゾンは排ガスとして除去可能であり、公知の手法を用いて監視される。オゾン処理段に続いて、バルブpHは苛性ソーダを用いて約9から約11までのpHへ調節可能で、次いでもし必要ならバルブは更に引き続く水での洗浄により中性のpHへ調節される。

【0047】さもなくば、オゾン段がバルブブラウNSTOCKの酸素脱リグニンに続いて用いられる時（順序P Z）、前部における同じ条件が一般的に行われる。併しなが、酸素脱リグニンに続いて、バルブ中の残留苛性ソーダは水を用いてバルブから洗浄され、pHは酸の添加により約2から約5までのpHへ調節される。

【0048】ブラウNSTOCKのバルブの酸素脱リグニン（O）は一般に第一段として用いられるか（順序O P、O（P A）、O Z）又は過酸化化合物処理段又はオゾン処理段に引き続いて用いられるか（順序P O、（P A）O、O Z）の何れかであり得る。酸素脱リグニンは約9%から約15%まで、好ましくは約10%から約12%までのバルブ固形分の重量による濃度のバルブスラリーを例えば水酸化ナトリウムを含む苛性溶液と混合することにより行われる。添加される苛性アルカリの量は飽和（o. d.）バルブ当り好ましくは約2%から約8%まで、よ

13

り好ましくは約3%から約6%(w/w)までの苛性アルカリである。この様にして得られたバルブスラリーは更に高いシエアー(shear)において酸素ガスの重量が絶乾(o.d.)バルブ当たり約0.5%から約2%まで、好ましくは約0.8%から約1.5%(w/w)までである様に酸素ガスと混合される。反応混合物の温度は約60°Cから約110°Cまで、より好ましくは約70°Cから約90°Cまでの間であり、酸素圧力は約30から約100psigまでの間、より好ましくは約80から約100psigの間である。反応時間は約6から約60分までの間で、より好ましくは約25から約45分までの間で、追加の化学薬品が強度特性を保持するのを助けるために添加可能であり、約0.1%乃至約1%の硫酸マグネシウム、約0.1%乃至0.5%のジエチレントリアミンペンタ酢酸(DTPA)、及び約0.5%乃至約3%の硫酸ナトリウムを含む。

[0049] 一般に、酸化抽出段(E.)は又第一の過酸化合物漂白段に続いて、好ましくは過酢酸第一漂白段に続いて(順序O(PA)E.)、(PA)E.)、オゾン漂白段に続いて(順序OZE.)、ZE.)又は第二の酸化塩素漂白段に続いて(順序ODED)、バルブを脱リグニンするために用いられ得る。酸化抽出段は又第一の酸化塩素漂白段の前に(順序ZE,DED)用いられ得る。バルブスラリーはバルブ固形分重量による約9%から約40%まで、好ましくは約10%から約12%までの濃度で絶乾(o.d.)バルブ当たり約1.1%乃至約5%、好ましくは約1.5%乃至4%(w/w)水酸化ナトリウムの苛性アルカリ溶液と混合される。約0.1%乃至約1%の硫酸マグネシウムがバルブ混合物に添加される。酸素ガスが約30乃至約100psig、好ましくは約30乃至60psigで導入され、バルブと高いシエアーにおいて適当な混合を保証するに十分な長さの時間混合される。反応混合物の温度は約60°Cから約110°Cまでの間、好ましくは約70°Cから約90°Cまでの間であり、酸素圧力は約30psigから約100psigまでの間、好ましくは約30から約60psigまでの間に維持される。酸素との反応時間は約6から約60分の間である。最初の5乃至15分間は酸素の圧力は大気圧に減少され、バルブは次いで酸素リッチな雰囲気約2乃至約50分間留まる。

[0050] 一般に酸素で脱リグニンされたバルブ(O)は二酸化塩素(D)で、引き続き第一の漂白段(順序OD)として処理される。オゾンで処理された酸素脱リグニンバルブ(順序OZ)は又二酸化塩素で処理(順序OZD)され得るし、そしてオゾン処理は又過酸処理段の後に用いられ得る(順序OPD、O(PA)D)。二酸化塩素は絶乾(o.d.)バルブ当たり約0.2%乃至約1.5%(w/w)の二酸化塩素の範囲で用いられる。バルブ濃度は約9%乃至約15%、好ましくは約10%乃至約12%である。酸素脱リグニンに続く二酸化塩素での漂白段はpH約2乃至約3の最終pHまで進行され、苛性アルカリは必要に応じてこの範囲内に維持するため添加され得

14

る。二酸化塩素での処理は約30°C乃至約70°Cの温度で、約0.3乃至約3時間、好ましくは0.3乃至2時間進行する。任意に、二酸化塩素を用いる第二の漂白段が二酸化塩素による第一の漂白バルブに対する酸化抽出段(E.)又は通常のアルカリ抽出段に引き続いて使用され得る(順序ODED、ODED)。アルカリ抽出段はバルブブラウンスティックを約0.5%乃至約2%の苛性アルカリと、約40°C乃至約70°Cの温度で且つ約1.5乃至3時間混合し、引き続いて水で洗浄して二酸化塩素漂白反応生成物を全て溶解及び除去することとなる。条件は一般に二酸化塩素第一漂白段におけると同じであるが、しかし、好ましい最終pHは約3.5乃至約4.5であり、これは苛性アルカリの適当な添加により達成され得て、好ましい反応時間は約1.5乃至約2時間の間である。

[0051] バルブブラウンスティックは連続方式で脱リグニン及び漂白され得る。図6、7、8及び9に示す如く、次の漂白又は脱リグニン段から得られた漂白液はより前の段におけるバルブブラウンスティック洗浄のための洗浄水としてリサイクルされ得る。更にバルブブラウンスティック洗浄後、これらの漂白液は水と混合されて、米国特許出願第08/011,329号に記載される如き連続的オルガノソルバルブ化プロセスに使用されるアルコール/水溶媒の一部となるか、又はかかるプロセスにおいてリグニンを沈澱させるために用いられ得る。他の選択としては、これらの漂白液は又好ましくは蒸発により蒸発器濃縮物を生成する様に濃縮されることができ、かかる蒸発器濃縮物は上述の如くバルブブラウンスティック洗浄のために使用され得る。蒸発器濃縮物は又米国特許出願第08/011,329号に記載される如き連続的オルガノソルバルブ化プロセスに使用されるアルコール/水溶媒の一部となるか、又はかかるプロセスにおいてリグニンを沈澱させるために用いられ得る。更に他の選択においては、漂白液は濃縮されて、濃縮された物質はエネルギー回収をもって燃焼され得る。苛性アルカリの如き物質も又回収され得る。

[0052] 図6は順序(過酸)(O)(過酸)(過酸)及び(過酸)OZ(過酸)を用いるバルブブラウンスティックの連続脱リグニン及び漂白のフローチャートであり、ここで(過酸)は例えば過酸化水素又は過酢酸の如き過酸(peroxy)化合物である。例えば、次の順序が使用される: 例えはPOPP、(PA)OZP、(PA)O(PA)P、(PA)OPP、PO(PA)P、POZP、POP(PA)、(PA)OZ(PA)、(PA)O(PA)(PA)、(PA)OP(PA)、PO(PA)(PA)及びPOZ(PA)の如きである。一般に、使用される漂白順序によって、任意の所与の処理段におけるバルブブラウンスティックは、次の処理段においてバルブを洗浄することから得られた漂白液で、向流様式で洗浄され得る。

【0053】本発明の一つの好ましい態様においては、約10%乃至約15%のバルブ固形分の濃度のバルブプラウニングストローク10がライン20を通して送られる。バルブはミキサー21で例えば過酢酸(PA)又は過酸化水素(P)を用いる過酸化化合物と、約1.57乃至11.0のpHにおいて且つ絶乾(o.d.)バルブ当たり約0.2%乃至6%(w/w)の量で混合される。

【0054】過酸化水素が用いられる時、液体流76においてミキサー21内の反応混合物中に導入される。最終pHは好ましくは約8.5乃至約11であり、これは反応混合物に対して液体流76中へ水酸化ナトリウム又はカリウムの如き苛性アルカリの添加により維持され得る。バルブは任意の濃度であり得るが、しかし好ましくはバルブ固形分の重量で約10乃至約12%の間である。過酢酸が過酸化化合物として用いられる時、最終pHは好ましくは約2から約5までである。

【0055】商業的に利用可能な過酢酸が用いられる時、それは液体流76において導入され得る。過酢酸は又米国特許第4,784,598号及び米国特許出願第08/011,329号に記載される如きオルガノソルバル化プロセスにおいて溶媒を回収するために用いられる溶剤回収塔からの蒸発器濃縮物70中に存在する酢酸を回収し且つ転化(convert)することによっても得られ得る。蒸発器濃縮物70はプロセス装置71中に送られるが、この装置は一般に酸濃縮の様な通常の回収装置、又は蒸留、凍結濃縮等との適当な組み合わせで使用され得る溶剤抽出装置を含む。プロセス装置71において、濃縮物70中に存在する酢酸は好ましくは100%純度まで回収され、ボトム流72は又水溶液として回収され、これは洗浄器8において61で導入される水と共に使用するためリサイクルされ得る。プロセス装置71における酢酸の回収後、酢酸はプロセス装置73中へ送られる。プロセス装置73は一般に転化反応器(conversion reactor)を含み、この中で酢酸の一部が過酢酸に転化される。プロセス装置73において過酸化水素が液体流82において導入され、所与のプロセスパラメータにおける酢酸の過酢酸への転化を最適化する様に注意深く選択され得る適当な比率で酢酸と混合される。硫酸が液体流82においてプロセス装置73中の反応混合物に対し添加可能で、反応は酢酸の過酢酸への転化を最適化するための適当なプロセス条件において進行する様にさせられる。さもなければ、酢酸回収プラントで得られた無視し得る量の水をもった硫酸と酢酸の混合物が、漂白に用いるため過酢酸及び過硫酸の混合物を発生するために用いられ得る。生成された過酸はより高い純度及びより大なる反応転化率を達成するために蒸留され得る。さもなければ商業的に利用可能な酢酸が液体流82において導入されて、プロセス装置73内で過酢酸へ転化され得る。

【0056】反応温度が約40℃及び約90℃の間、好ましくは約50℃乃至80℃である様に調節するため、過酸化合

物及び蒸気との混合後、バルブはライン22を通して容器23中へ送られるが、この容器23は通常の漂白装置から反応時間が好ましくは約0.3から約3時間までである様選択され得る。

【0057】過酸化化合物処理の後、過酸で処理されたバルブはライン25を転通して送られ、洗浄機3で洗浄される。洗浄機3でバルブを洗浄後、漂白溶液はライン34を通して除去され、上記の如くリサイクルされ得る。洗浄機3及び洗浄機4、5及び6は、ドラム、ベルト、圧縮バッフル(compaction baffle)又は圧力拡散洗浄機の如き通常の洗浄装置から選択され得る。選択された装置によって、バルブは大気圧において洗浄され、水は真空吸引、機械的吸引、又は圧力集中リング(pressureconcentric ring)の何れかにより除かれる。洗浄機3及び続く洗浄機4、5及び6におけるバルブ洗浄の時間は、又選択された装置により定まる。洗浄機3における洗浄後、バルブはライン30を通してミキサー31中へ送られるが、このミキサー31は好ましくは高シェアーミキサーで、プロセスにより要求される操作圧力に耐え得るものである。バルブはバルブ固形分の重量で約9乃至約40%濃度である。ミキサー31内のバルブは液体流79Cにおいて導入される苛性アルカリ溶液、例えば水酸化ナトリウム溶液と混合される。添加される苛性アルカリの量は好ましくは絶乾(o.d.)バルブに対し約2%から約8%までの間、更に好ましくは約3%から約8%(w/w)苛性アルカリの間である。かくして得られたバルブスラリーは更に高いシェアーでライン80を通してライン30において導入される酸素ガスと混合される。ミキサー31内の反応混合物の温度は好ましくは約60℃及び約110℃の間、更に好ましくは約70℃乃至約90℃であって、これは蒸気注入により達成され得る。ミキサー31内の酸素圧力は好ましくは約30及び約100psigの間、更に好ましくは約80乃至約100psigの間に保持される。バルブ強度特性を保持させるのを助けるために液体流79中へ添加され得る追加の化学剤は約0.1%乃至約1%の硫酸マグネシウム、約0.1%乃至約1%のジエチレントリアミンペンタ酸(DTPA)及び約0.5%から約3%までの硫酸ナトリウムを含む。バルブはライン32を通して容器33中へ送られるが、これは通常の漂白装置から選択され得るが、しかし一般に容器33は耐圧容器であり、要求される反応時間及び温度を達成する様に選択される。容器33内の反応混合物の温度は好ましくは約60℃と約110℃の間、更に好ましくは約70℃と約90℃の間であり、容器33内の反応混合物の加熱は必要なら蒸気注入により達成され得る。容器33内の酸素圧力は好ましくは約30及び約100psigの間、更に好ましくは約80及び約100psigの間に保持され、そして反応時間は好ましくは約8乃至60分の間、更に好ましくは約25乃至50分の間である。

【0058】酸素脱リグニン後、バルブはライン35を通して洗浄機4中へ送られる。洗浄機4中での洗浄後、脱

17

リグニンされたパルプはライン40を通過して装置41中へ送られる。装置41はパルプが過酸化化合物で処理される時はミキサーであり、又高濃度パルプがオゾンで処理される時は脱水プレスであり得る。パルプはミキサー41中で過酸化化合物、例えば過酢酸(PA)又は過酸化水素(P)と、約3から約11までのpHで且つ飽和(o.d.)パルプに対して約0.2%乃至約3%(w/w) 過酸化化合物の量で混合される。過酸化水素が用いられる時、それは液体流77で反応混合物中へミキサー41において導入される。最終pHは好ましくは約8.5乃至11であり、これは液体流77中への水酸化ナトリウム又はカリウムの如き苛性アルカリの添加により保持され得る。パルプは任意の濃度であり得るが、しかし好ましくはパルプ固形分重量で約10%乃至約12%の間である。過酢酸(PA)が過酸化化合物として用いられる時、最終pHは好ましくは約2から約7であり、過酢酸は液体流77においてか、又はプロセス装置7及び73における酢酸回収及び転化からのライン75を通しての何れかで導入され得る。過酸化化合物との混合後、パルプはライン42を通過して容器43中へ送られ、この容器43は通常の漂白装置から選択される。一般に容器43は容器43中の反応時間が約0.3から約3時間までであり、反応温度が約40℃と90℃の間、好ましくは50乃至70℃である様に選択され、この温度は蒸気注入の様な通常の加熱手法を用いて保持され得る。

【0059】別の選択として、オゾン段が又容器44内でパルプブラウンストックを処理するために用いられ得る。オゾンによるパルプの処理は約1.5から約5まで、好ましくは約2から約3までのpHで、且つ約20℃乃至約60℃、好ましくは25乃至30℃の温度で実施される。二つの択一的なオゾン漂白の方法が使用され得る。一つの方法においては、約2.0%乃至50%の高濃度パルプについてパルプは装置41で脱水されるが、この装置は好ましくは高濃度パルプ脱水プレスである。脱水後、パルプはライン42を通過して容器43へ運ばれ、この容器は通常の漂白装置から選択され得るが、しかし好ましくは高濃度オゾン漂白塔である。容器43において、パルプは当業界に公知の手法を用いてけぼ立たせられ、オゾンガスは容器43中にライン46を通過して導入され且つパルプ繊維と飽和(o.d.)パルプに対し約0.2%乃至約2%(w/w) オゾンの濃度において反応される。別法として、中間濃度のパルプが使用される時、オゾンはパルプに対してオゾン溶液又はオゾンガスとしてミキサー41において導入され、このミキサーは好ましくは高圧ミキサーである。オゾン溶液は最初にオゾンガスを水の上で圧縮させ、その圧力をオゾン溶液がパルプと混合された後オゾン濃度が飽和(o.d.)パルプに対し約0.2%乃至約2%(w/w) オゾンである様にするに十分なオゾンを水中に溶解させるに十分な高い圧力とする。オゾン溶液はミキサー41中に液体流77を通して導入され、パルプと混合される。得られた反応混合物はライン42を通過して容器43中へ送られる

18

が、この容器は通常の漂白塔であって、好ましくは反応パラメータに適合する様に選択される。最終pHはミキサー41中に液体流77で導入され得る硫酸の如き酸を用いて適当なレベルに調節され得る。パルプは次のライン45を通過して洗浄機5へと送られ、そしてもし必要なら、パルプpHは液体流47において苛性アルカリを用いて約8から11までのpHへ調節され、そして更にほぼ中性のpHへと調整され得る。

【0060】第一の過酸化化合物処理段又はオゾン処理段の後パルプはライン45を通過して洗浄機5へと送られる。洗浄機5における洗浄後、パルプはライン50を通過してミキサー51中へ送られる。パルプはミキサー51で過酸化化合物、例えば過酢酸(PA)又は過酸化水素(P)と約3乃至約11のpHにおいて、且つ飽和(o.d.)パルプに対し約0.2%乃至約2%(w/w) 過酸化化合物の量で混合される。過酸化水素が用いられる時、それは液体流81で反応混合物中へミキサー51において導入される。最終pHは好ましくは約8.5乃至約11であり、これは液体流81中への水酸化ナトリウム又はカリウムの如き苛性アルカリの添加により保持され得る。パルプは任意の濃度であり得るが、しかし好ましくはパルプ固形分重量により約10%乃至約12%の間である。過酢酸が過酸化化合物として用いられる時、最終pHは好ましくは約2乃至約7であり、そして過酢酸は液体流81においてか、又はプロセス装置7及び73における酢酸回収及び転化からのライン78を通しての何れかで導入され得る。過酸化化合物との混合後、パルプはライン52を通過して容器53中へと送られるが、この容器は通常の漂白装置から、反応時間が好ましくは約0.3乃至約3時間であり、反応温度が約40℃及び約90℃の間、好ましくは50℃乃至約60℃であって、ミキサー51における蒸気注入の如き通常の加熱手法を用いることにより温度が保持される様に選ばれ、脱リグニンされ且つ漂白されたパルプはライン62で除去され、次の加工又は乾燥へと適当に処理され得る。

【0061】パルプブラウンストックの洗浄は大いに使用される漂白順序に依存する。図6における洗浄スキームは特に順序P O P P P に向けられている。この順序で処理されたパルプは洗浄機4中でパルプを洗浄することからライン44を通過して届けられる漂白濾液を用いて、洗浄機3中で洗浄され得る。逆に、洗浄機4中のパルプは洗浄機5中でパルプを洗浄することからライン54からの向流の漂白濾液を用いて洗浄され、洗浄機5中のパルプは、洗浄機6中でパルプを洗浄することから生ずるライン64からの向流の漂白濾液を用いて洗浄される。この特定の漂白順序において、洗浄機3からのライン34中の濾液はアルカリ性であり、上述の如くリサイクルされ得る。

【0062】他の態様においては、漂白順序(PA)O Z P 及び(PA)O(PA)Pが用いられる時、洗浄機5からの濾液は洗浄機3中のパルプを洗浄するために使

用され得るし、又洗浄機 6 からの濾液は洗浄機 4 及び／又は 5 中のバルブを洗浄するために用いられ得る。漂白順序 (P A) O P P については、洗浄機 6 からの濾液は洗浄機 3 及び／又は 5 においてバルブを洗浄するために使用され得るし、又洗浄機 5 からの濾液は洗浄機 4 中でバルブを洗浄するために使用され得る。アルカリ性の濾液はライン 44 を通して得られ、酸性乃至中性の濾液はライン 34 を通して得られる。漂白順序 P O (P A) P については、ライン 54 を通しての洗浄機 5 からの濾液は洗浄機 3 及び／又は 4 中でバルブを洗浄するために用いられ得るし、又、洗浄機 4 からの濾液の一部は洗浄機 3 中でバルブを洗浄するために使用され得る。漂白順序 P O Z P については、洗浄機 6 からの濾液は洗浄機 4 においてバルブを洗浄するために使用され得るし、洗浄機 5 からの濾液は流出物処理へと送られるか、又はリグニン沈殿のための稀釈剤として用いられ得る。洗浄機 4 からのライン 44 における濾液の一部は、洗浄機 3 中でバルブを洗浄するために使用され得る。ライン 44 及び 34 を通る濾液の両者はアルカリ性であり、上述の如くリサイクルされる。

【0063】図 7 は順序 O D E, D, O D E D 及び O D E, D を用いる、バルブブラウンストックの連続的脱リグニン及び漂白のフローチャートである。約 9% 乃至約 40% バルブ固相分の濃度のバルブブラウンストック 10 は、ライン 120 を通ってミキサー 121 中へと送られ、ミキサーは好ましくは高シェアーミキサーであって、プロセスに対し要求される操作圧力に耐え得るものである。ミキサー 121 内のバルブは液体流 176 で導入される例えば水酸化ナトリウム溶液の如き苛性アルカリ溶液と混合される。添加される苛性アルカリの量は好ましくは総乾 (o. d.) バルブ当り約 2% 乃至約 8% の間であり、更に好ましくは約 3% 乃至約 6% (w/w) である。この様にして得られたバルブスラリーは更に高いシェアーでライン 120 にライン 179 を通って導入される酸素ガスと混合される。ミキサー 121 中の反応混合物の温度は好ましくは約 60°C 及び約 110°C の間であり、更に好ましくは約 70°C から約 90°C までであり、これは蒸気注入により達成され得る。ミキサー 121 中の酸素圧力は好ましくは約 30 及び約 100 psig の間、より好ましくは約 80 乃至約 100 psig の間に保持される。任意に、総乾 (o. d.) バルブに対し約 0.25% 乃至約 2%、好ましくは約 0.5% 乃至 1.25% (w/w) の過酸化水素及び液体流 176 中にバルブの強度特性を保持させるのを助けるために添加され得る追加の化学剤は、約 0.1% 乃至約 1% の硫酸マグネシウム、約 0.1% 乃至約 1% のジエチレントリアミンペンタ酢酸 (D T P A) 及び約 0.5% から約 3% までの珪酸ナトリウムを含む。バルブはライン 122 を通って容器 123 中へ送られるが、この容器は通常の漂白装置から選択される。しかし一般的に容器 123 は耐圧容器であり、要求される反応時間を保持し且つミキサー中で達成される反応温度を保持する

様に選択される。容器 123 内の酸素圧力は好ましくは約 30 及び約 100 psig の間、更に好ましくは約 80 及び約 100 psig の間に保持され、そして反応時間は好ましくは約 6 乃至 60 分の間、更に好ましくは約 25 乃至 50 分の間である。

【0064】酸素脱リグニンの後、バルブはライン 125 を通って洗浄機 13 中へ送られ、160 で導かれる水を用いて洗浄される。洗浄機 13 及び洗浄機 14、15 及び 16 は、ドラム、ベルト、圧縮パッフル (compaction baffles) 又は圧力拡散洗浄機の如き通常の洗浄装置から選択され得る。選択された装置によって、バルブは大気圧において洗浄され、水は真空吸引、機械的吸引、又は圧力集中リング (pressure concentric ring) の何れかにより除かれる。洗浄機 13 及び洗浄機 14、15 及び 16 におけるバルブ洗浄の時間は、又選択された装置により定まる。洗浄機 13 におけるバルブの洗浄後、濾液はライン 134 を通って除去され、上述の如くリサイクルされる。

【0065】洗浄機 13 における洗浄後、脱リグニンされたバルブはライン 130 を通ってミキサー 131 中へ送られる。ミキサー 131 中の脱リグニンされたバルブは液体流 180 で導入され且つ総乾 (o. d.) バルブに対し約 0.1% から約 2% (w/w) の範囲の二酸化塩素を含有する二酸化塩素の液体溶液と混合される。ミキサー 131 内の反応混合物の温度は約 30°C 乃至 70°C であって、蒸気注入により達成され得る。反応混合物はライン 132 を通って容器 133 中へ送られるが、この容器は通常の漂白装置から選択され得るが、しかし一般に容器 133 は必要な反応時間及び温度を達成する様に選択される。容器 133 中の反応は約 30 乃至約 70°C の温度で進行し、反応時間は約 0.3 乃至約 3 時間、好ましくは 0.3 乃至 2 時間である。容器 133 内の二酸化塩素漂白反応は約 2 から約 3 までの最終 pH で前進せしめられ、苛性アルカリ又は酸がこの範囲に pH を保持するために必要に応じて液体流 180 において添加され得る。二酸化塩素で漂白されたバルブはライン 135 を通して送られ、洗浄機 14 でライン 164 を通って送られた漂白濾液での向流の洗浄を用いて洗浄される。洗浄機 14 でバルブを洗浄することから生ずる濾液はライン 146 を通って送られ、通常の廃棄物処理に付される。

【0066】洗浄機 14 での洗浄後、洗浄されたバルブはバルブ固相分の重量により約 9 乃至約 15%、好ましくは約 11 乃至約 12% の濃度でライン 140 を通ってミキサー 141 中へ送られ、このミキサーは好ましくは高シェアーミキサーでプロセスにより要求される操作圧力に耐え得るものである。ミキサー 141 中のバルブスラリーは液体流 177 で導入され、総乾 (o. d.) バルブに対し約 0.5% から約 3% まで、好ましくは約 0.75% 乃至約 1.5% (w/w) の水酸化ナトリウムを含む苛性アルカリ溶液と混合される。任意に、この様にして得られたバルブスラリーは更に高いシェアーで酸素ガスと混合され得るが、このガスはライン 140 においてライン 182 を通って導入される。ミ

21

キサー141中の反応混合物の温度は好ましくは約60℃及び約110℃の間であり、より好ましくは約70℃と約90℃の間であり、これは蒸気注入により達成され得る。ミキサー141中の酸素圧力は好ましくは約30乃至約100psigの間、更に好ましくは約30乃至約60psigに保持される。追加の化学剤は液体流177中に添加でき、約0.1%乃至約1%の硫酸マグネシウムの如きである。バルブは容器143中へ送られるが、この容器は通常の漂白装置から選択され得るが、一般に容器143は要求される反応時間を達成し、且つミキサー141中で達成される温度を保持する様に選択される。容器143内の酸素との総反応時間は好ましくは約6及び約120分の間である。容器143内の酸素圧力は最初の10乃至15分間大気圧へ減少され、バルブは容器143内の酸素に富む雰囲気中で約20乃至約40分間留まる。

【0067】別法として洗浄機14での洗浄後、アルカリ抽出段においてミキサー141内のバルブスラリーは液体流177において導入され、絶乾(o.d.)バルブに対し約0.5%乃至約2%(w/w)の苛性アルカリを含む苛性アルカリ溶液と混合され得る。ミキサー141内の反応混合物の温度は好ましくは約40℃と約80℃の間であり、これは蒸気注入により達成され得る。追加の化学剤は約0.1%から約1%までの硫酸マグネシウムの如く、液体流177中に添加され得る。バルブは容器143中へ送られるが、容器143は通常の漂白装置から選択可能で、一般的に要求される反応時間及び温度を達成する様に選択される。容器143内の反応混合物の温度は好ましくは約40℃と約70℃の間であり、これは蒸気注入により達成可能で、容器143内の酸素との総反応時間は約1.5乃至約3時間、好ましくは1.5乃至2時間である。

【0068】酸化抽出段又はアルカリ抽出段の後に、バルブはライン145を通過して洗浄機15中に送られる。バルブはライン164を通過して送られ、且つ洗浄機16でバルブを洗浄することにより得られた漂白濾液を用いて洗浄機15中で洗浄される。バルブを洗浄機15で洗浄後、一部漂白されたバルブはライン150を通過してミキサー151中へ送られる。ミキサー151内の脱リグニンバルブは液体流181で導入され、且つ絶乾(o.d.)バルブに対し約0.2%乃至約2%(w/w)の二酸化塩素の範囲で二酸化塩素を含む二酸化塩素の液体溶液と混合される。加うるに、水酸化アルカリがpHを約3.5乃至4.5に調節するため添加される。ミキサー151内の反応混合物の温度は約30℃乃至約70℃であって、これは蒸気注入により達成され得る。反応混合物はライン152を通過して容器153中へ送られ、これは通常の漂白装置から選択され得るが、容器153は要求される反応時間及び温度を達成する様に選択される。容器153中の反応は約30乃至約70℃の温度で進行し、反応時間は約0.3乃至約3時間、好ましくは1.5乃至約3時間である。容器153内の反応は約3.5乃至約4.50最終pHで進行せしめられ、苛性アルカリがpHをこの範囲内

22

に保持するために液体流181で添加され得る。容器153内の二酸化塩素で漂白されたバルブはライン155を通過して送られ、ライン161で導入される水を用いて洗浄機16で洗浄される。漂白濾液は洗浄機16からライン164を通過して除去され、洗浄機14でバルブを洗浄するのに使用され得る。脱リグニン及び漂白されたバルブはライン162で除去され、適当に次の加工又は乾燥に付され得る。

【0069】別の選択として、図8に示す如く、約9%乃至約40%バルブ面形状の濃度のバルブブラウンストック10は、ライン220を通過してミキサー221中へ送られ、ミキサーは好ましくは高シェアミキサーであって、プロセスに対し要求される操作圧力に耐え得るものである。ミキサー221内のバルブは液体流276で導入される例えば水酸化ナトリウム溶液の如き苛性アルカリ溶液と混合される。添加される苛性アルカリの量は好ましくは絶乾(o.d.)バルブ当たり約2%乃至約8%の間であり、更に好ましくは約3%乃至約8%(w/w)の間である。この様に得られたバルブスラリーは更に高いシェアでライン220にライン279を通過して導入される酸素ガスと混合される。ミキサー221中の反応混合物の温度は好ましくは約60℃及び約110℃の間であり、更に好ましくは約70℃から約90℃までであり、これは蒸気注入により達成され得る。ミキサー221中の酸素圧力は好ましくは約30及び約100psigの間、より好ましくは約80乃至約100psigの間に保持される。液体流276中にバルブの強度特性を保持させるのを助けるために添加され得る追加の化学剤は、約0.1%乃至約1%の硫酸マグネシウム、約0.1%乃至約1%のジエチレントリアミンペンタ酢酸(DTPA)及び約0.5%から約3%までの硅酸ナトリウムを含む。バルブはライン222を通過して容器223中へ送られるが、この容器は通常の漂白装置から選択される。しかし一般的に容器223は耐圧容器であり、要求される反応時間及び温度を達成する様に選択される。容器223内の反応混合物の温度は好ましくは約60℃と約110℃の間、更に好ましくは約70℃と約90℃の間であり、反応混合物の加熱は蒸気注入により達成され得る。容器223内の酸素圧力は好ましくは約30及び約100psiaの間、更に好ましくは約80及び約100psiaの間に保持され、そして反応時間は好ましくは約8乃至60分の間、更に好ましくは約25乃至50分の間である。

【0070】酸素脱リグニンの後、バルブはライン225を通過して洗浄機23中へ送られ、O/P順序(sequence)の時のライン244からの向流の漂白濾液を用いて洗浄され得る。洗浄機23及び洗浄機24及び25は、ドラム、ベルト、圧縮バッフル(compaction baffles)又は圧力拡散洗浄機の如き通常の洗浄装置から選択され得る。洗浄機23からライン234を通過して除去される漂白濾液は、一般にアルカリ性であり、且つ上述の如くリサイクルされ得る。

【0071】バルブを洗浄機23中で洗浄後、脱リグニンされたバルブはライン230を通過して装置231中へ送られ

23

る。装置231は、バルブが過酸化化合物で処理される時ミキサーであり得るし、又高濃度のバルブがオゾンで処理される時脱ガスプレスであり得る。バルブはミキサー231中で過酸化化合物と、例えば過酢酸(PA)又は過酸化水素(P)を用いて、約3乃至約11のpHで、絶乾(o.d.)バルブに対し約0.2%乃至約2%(w/w)の過酸化化合物の量で混合される。過酸化水素が用いられる時、液体流280において反応混合物中へミキサー231において導入される。最終pHは好ましくは約8.5乃至約11であり、これは水酸化ナトリウム又はカリウムの如き苛性アルカリの液体流281中への添加により保持される。バルブは任意の濃度であり得るが、しかし好ましくはバルブ固形分重量で約1%乃至約12%の間である。過酢酸(PA)が過酸化化合物として用いられる時、最終pHは好ましくは約2から約5であり、過酢酸は液体流280においてか、又はプロセス装置7及び73における酢酸回収及び転化からのライン275を通しての何れかから導入される。過酸化化合物との混合後、バルブはライン232を通して容器233中に送られ、この容器は通常の漂白装置から、反応時間が約0.3から約3時間までであり、反応温度が約40℃と90℃の間、好ましくは50乃至60℃である様に選択され得る。

【0072】別の選択として、オゾン段が又容器233内でバルブブラウンストックを処理するために用いられ得る。オゾンによるバルブの処理は約1.5から約5まで、好ましくは約2から約3までのpHで、且つ約20℃乃至約60℃、好ましくは25乃至30℃の温度で実施される。二つの択一的なオゾン漂白の方法が使用され得る。一つの方法においては、約2%乃至50%の高濃度バルブについてバルブは装置231で脱水されるが、この装置は好ましくは高濃度バルブ脱水プレスである。脱水後、バルブはライン232を通して容器233へ運ばれ、この容器は通常の漂白装置から選択され得るが、しかし好ましくは高濃度オゾン漂白塔である。

【0073】容器233の頂部において、バルブはけぼ立たせられ、オゾンガスは容器233中にライン236を通して導入され且つバルブ繊維と絶乾(o.d.)バルブに対し約0.2乃至約2%(w/w)オゾンの濃度において反応される。別法として、中間濃度のバルブが使用される時、オゾンはバルブに対してオゾン溶液又はオゾンガスとしてミキサー231において導入される。オゾン溶液は最初にオゾンを水の表面上で圧縮させ、その圧力をオゾン溶液がバルブと混合された後オゾン濃度が絶乾(o.d.)バルブに対し約0.2%乃至約2%(w/w)オゾンである様に十分なオゾンを水中に溶解させるに十分な高い圧力とする。オゾン溶液はミキサー231中に液体流280を通して導入され、バルブと混合される。得られた反応混合物はライン232を通して容器233中に送られるが、この容器は通常の漂白塔であって、好ましくは反応パラメータに適合する様に選択される。pHは液体流281においてミキサー231中にライン230で導入され得る硫酸の如き酸を

24

用いて適当なレベルに調節され得る。バルブは次いでライン235を通して洗浄機24へ送られ、そしてもし必要なら、バルブpHは液体流237において苛性アルカリを用いて約9から11までのpHへ調節され、そして更にライン263において導入される水による引き続き洗浄により中性のpHへ調整され得る。過酢酸又はオゾンが用いられる時、洗浄機24からライン244への濾液は一般に酸性で、そして排出され、そして上述の如くリサイクルされるであろう。

【0074】過酸化化合物処理段又はオゾン処理段の後バルブはライン235を通して洗浄機24へ送られる。バルブは洗浄機24においてライン263で導入される水で洗浄される。洗浄機24で得られた漂白濾液はライン244を通して送られ、洗浄機23でバルブを洗浄するため用いられる。洗浄機24におけるバルブの洗浄後、バルブはライン240を通してミキサー241中へ送られる。ミキサー241中のバルブは液体流277で導入され且つ絶乾(o.d.)バルブに対し約0.1%から約2%(w/w)の範囲の二酸化塩素を含有する二酸化塩素の液体溶液と混合される。ミキサー241内の反応混合物の温度は約30℃乃至70℃であって、蒸気注入により達成され得る。反応混合物はライン242を通して容器243中へ送られるが、この容器は通常の漂白装置から選択され得るが、しかし一般に容器243は必要な反応時間及び温度を達成する様に選択される。容器243中の反応は約30乃至約70℃の温度で進行し、反応時間は約0.3乃至約3時間、好ましくは1.5乃至3時間である。容器243内の二酸化塩素漂白反応は約2から約4.5までの最終pHで前進せしめられ、苛性アルカリがこの範囲にpHを保持するために必要に応じて液体流277において添加され得る。容器243内の二酸化塩素で漂白されたバルブはライン245を通して送られ、洗浄機25でライン261を通して導入された水を用いて洗浄される。洗浄機25でバルブを洗浄することから生ずる濾液は一般に酸性である。それらはライン254を通して送られ、塩素及び塩素化生成物を除去するための通常の処理に付され、上述の如くリサイクルされる。過酢酸又はオゾンが用いられる時、洗浄機25からライン254への濾液は洗浄機24においてバルブを洗浄するため用いられるであろう。脱リゲニン及び漂白されたバルブはライン262において除去され、適当に次の加工又は乾燥に付され得る。

【0075】図9は順序O.E.Z.(過酸)及びO.E.(過酸)(過酸)を用いるバルブブラウンストックの連続的脱リゲニン及び漂白のプロローチャートであり、ここで(過酸)は過酢酸及び過酸化水素の如き過酸化化合物である。図9に示す如く、約9%乃至約40%バルブ固形分の濃度であるバルブブラウンストック1はライン320を通してミキサー321に送られる。このミキサーは好ましくは高シエアミキサーで且つプロセスに対し要求される作業圧力に耐え得るものである。ミキサー321内のバルブは液体流376において導入される苛性ナトリウム溶液、

例えば水酸化ナトリウム溶液と混合される。添加される苛性アルカリの量は乾乾(0.d.)バルブに対し好ましくは約2%乃至約8%、より好ましくは約3%乃至約8%(w/w)の間である。かくして得られたバルブスラリーは更に高シェアで、ライン379を通してライン320で導入される酸素ガスと混合される。ミキサー321内の反応混合物の温度は、好ましくは約60℃乃至約110℃、より好ましくは約70℃乃至約90℃の間であり、これは蒸気注入により達成され得る。ミキサー321内の酸素圧力は好ましくは約30及び約100psigの間、より好ましくは約80乃至約100psigの間に保持される。液体流376中へバルブ強度特性を持続させるのを助けるために添加され得る追加の化学剤は、約0.1%乃至約1%の硫酸マグネシウム、約0.1%乃至約1%のジエチレントリアミンペンタ酢酸(DTPA)、及び約0.5%乃至約3%までの珪酸ナトリウムを含む。バルブはライン322を通して容器323中へ送られるが、この容器は通常の漂白装置から選択され得るが、しかし一般に容器323は加圧容器であり、要求される反応時間及び温度を達成する様選択される。容器323内の酸素圧力は好ましくは約30及び約100psigの間、より好ましくは約80乃至約100psigの間に維持され、且つ反応時間は好ましくは約6乃至約60分の間、より好ましくは約20乃至約50分の間である。酸素脱リグニンの後バルブはライン325を通して洗浄機33に送られる。ライン340を通る洗浄機34からの漂白濾液を用いて洗浄される。洗浄機33でのバルブの洗浄後、アルカリ性の漂白濾液はライン334を通して除かれ、上述の如くリサイクルされ得る。

【0076】洗浄機33内での洗浄後、バルブ固形分の重量で約9乃至約15%、好ましくは約11乃至約12%の濃度で洗浄されたバルブは、ライン330を通り、ミキサー331中へ送られ、このミキサーは好ましくは高シェアミキサーであって、プロセスにより要求される作業圧力に耐え得る。ミキサー331内のバルブスラリーは液体流380で導入され、且つ乾乾(0.d.)バルブ当り約0.5%から約3%まで、好ましくは約0.75%から約1.5%(w/w)の水酸化ナトリウムを含む苛性アルカリ溶液と混合される。かくして得られたバルブスラリーは更に高シェアで、ライン339へライン336を通して導入される酸素ガスと混合される。ミキサー331内の反応混合物の温度は好ましくは約60℃及び約110℃の間、より好ましくは約70℃及び約90℃の間であって、これは蒸気注入により達成され得る。ミキサー331内の酸素圧力は好ましくは約30乃至約100psigの間、より好ましくは約30乃至約60psigに維持される。任意に、乾乾(0.d.)バルブに対し約0.25%乃至約2%、好ましくは約0.5%乃至約1.25%(w/w)の過酸化水素及び約0.1%乃至約1%の硫酸マグネシウムの如き追加の化学剤が液体流380中へ添加され得る。バルブは容器333中へ送られるが、これは通常の漂白装置から選択され得る。容器333内の酸素との総反応

時間は、好ましくは約10及び約80分の間である。容器333内の酸素圧力は最初の5乃至15分の間は大気圧と減少され、且つバルブは容器333内に酸素リッチの雰囲気中で約20乃至約40分間留まる。

【0077】別の選択として、アルカリ性抽出段において、ミキサー331内のバルブスラリーは液体流380において導入され、且つ乾乾(0.d.)バルブ当り約0.5%から約2%(w/w)までの苛性アルカリを含む苛性アルカリ溶液と混合され得る。ミキサー331内の反応混合物の温度は好ましくは約40℃及び約70℃の間であり、これは蒸気注入により達成され得る。任意に、乾乾(0.d.)バルブ当り約0.25%から約2%まで、好ましくは約0.5%から約1.25%(w/w)までの過酸化水素及び約0.1%から約1%までの硫酸マグネシウムの如き追加の化学剤が液体流380中に添加され得る。バルブは容器333中へ送られ、これは通常の漂白装置から選択され得るが、しかし一般に容器333は要求される反応時間及び温度を達成する様選択される。容器333内の反応混合物の温度は好ましくは約40℃及び約70℃の間であり、これは蒸気注入により達成され得、容器333内の酸素との総反応時間は約1.5から約3時間まで、好ましくは1.5乃至2時間である。

【0078】バルブはライン335を通して送られ、そして洗浄機34内で洗浄される。洗浄後、脱リグニンされたバルブはライン339を通して装置341中へ送られる。装置341はバルブが過酸化化合物又はオゾンで処理されるミキサーであることができ、又高濃度バルブがオゾンで処理される様製造される脱水プレスであり得る。バルブはミキサー341で例えば過酢酸(PA)又は過酸化水素(P)を用いて過酸化化合物と約2.5から約11までのpHで且つ乾乾(0.d.)バルブ当り約0.2から約3%(w/w)までの過酸化化合物の重で混合される。過酸化水素が用いられる時、液体流377において反応混合物中へミキサー341で導入される。最終pHは好ましくは約8.5から約11までであり、これは液体流377中への水酸化ナトリウム又はカリウムの如き苛性アルカリの添加により維持され得る。バルブは任意の濃度のものであることができるが、好ましくはバルブ固形分重量で約10%乃至約12%の間である。過酢酸が過酸化化合物として用いられる時、最終pHは好ましくは約2から約7までであり、過酢酸は液体流377においてか、又は図6において述べた如き酢酸回収及び転化から導入され得る。

【0079】別の選択として、オゾン段が又容器343内でバルブグラウンストックを処理するために用いられ得る。オゾンによるバルブ処理は約1.5から約5まで、好ましくは約2から約3までのpHにおいて、及び約20℃から約60℃まで、好ましくは25℃乃至30℃の温度で遂行される。オゾン漂白の二つの別の方法が使用され得る。一つの方法においては、約20から50%の高濃度バルブについて、バルブは装置341で脱水されるが、これは好ましくは高濃度バルブ脱水プレスである。脱水後バルブは

ライン342を通して容器343中へ移送されるが、この容器は通常の漂白装置から選択され得るが、しかし、好ましくは高濃度オゾン漂白塔である。容器343内でバルブは当業界に公知の技術を用いてば立たせられ、オゾンガスは容器343中へライン346を通して導入され、且つバルブ繊維と絶乾(o.d.)バルブ当り約0.2%から約2% (w/w) のオゾン濃度で急速に反応される。別の選択として、中間濃度バルブが使用される時、オゾンはバルブに対しオゾン溶液又はオゾンガスとしてミキサー341で導入され、このミキサーは好ましくは高圧力ミキサーである。オゾン溶液は最初にオゾンガスを水上で、水中に十分なオゾンを溶解するに足る高められた圧力で加圧することから得られ、オゾンの濃度はオゾン溶液がバルブと混合された後絶乾(o.d.)バルブ当り約0.2%から約2% (w/w) である。オゾン溶液はミキサー341内に液体流377を通して導入され、バルブと混合される。得られた反応混合物はライン342を通して容器343中へ送られるが、これは好ましくは反応パラメータに順応する様に選択される通常の漂白塔である。最終は硫酸の如き酸を用いて適当なレベルへ調整されるが、この酸は液体流377においてミキサー341中へ導入され得る。バルブは次いでライン345を通して洗浄機35へ送られ、且つもし必要なら、バルブpHは液体流347での苛性アルカリを用いて約9から11までのpHへと調整されることができ、又更にほぼ中性のpHに調整される。

【0080】第一の過酸化化合物処理段又はオゾン処理段の後、バルブはライン345を通して洗浄機35へと送られる。洗浄機35内の洗浄後、バルブはライン350を通してミキサー351中へ送られる。バルブはミキサー351で例えば過酢酸(PA)又は過酸化水素(P)を用いる過酸化化合物と、約2.5から約11までのpHにおいて、且つ絶乾(o.d.)バルブ当り約0.2乃至約3% (w/w) 過酸化化合物の量で混合される。過酸化水素が用いられる時、これは液体流381において反応混合物中へミキサー351で導入される。最終pHは好ましくは約8.5から約11までであり、これは液体流381中への水酸化ナトリウム又はカリウムの如き苛性アルカリの添加により維持され得る。バルブは任意の濃度のものでよいが、好ましくはバルブの重量で約10%乃至約12%の間である。過酢酸(PA)が過酸化化合物として用いられる時、最終pHは好ましくは約2から*

1. オルガノソルブブラウストック
2. 酸素脱リグニン

容易にわかる様に、脱リグニンされたバルブのカップ数は約63%減少されたが、一方粘度は実質上同一に留まった。

【0085】例2

1. オルガノソルブブラウストック
2. 酸素脱リグニン

* 約7までであり、過酢酸は液体流377で導入されるか、又は図8で述べた如く酢酸回収及び転化から導入され得る。過酸化化合物との混合後、バルブはライン352を通して容器353中へ送られ、この容器は反応時間が好ましくは約0.3から約3時間までである様に通常の漂白装置から選択されることができ、反応温度は約40℃及び約90℃の間、好ましくは50°乃至約60℃であり、これは蒸気注入の如き通常の加熱技術を用いて維持され得る。脱リグニンされ且つ漂白されたバルブはライン362において除去され、適当に次の加工又は乾燥に付され得る。

【0081】E₉段はかかる段が酸素脱リグニンにすぐ続いて用いられる時、図7及び8において述べた順序(s sequences) に対し増強効果を有し得ると信ぜられる。同等又はより高いバルブ白度(brightness)が得られ、一方より少ない量の漂白化学品をより後段において用いて、着しい環境的関連を結果する。

【0082】

【実施例】別に付記した場合を除いては、以下の実施例において凡てのバルブはオルガノソルブ(organosolv)バルブ化プロセスを用いて調製されるオルガノソルブバルブである。バルブ化後、バルブは冷却され、抽出容器から除去され、そして更にバルブ化の現場において慣用されている様に篩別されて、各実施例中に指示されたカップ数と粘度を有するバルブブラウストックを得る。次の二つの例はオルガノソルブバルブの酸素脱リグニンの効果を示す。

【0083】例1

順序O

カバネ/カエデ/ポプラ(birch/maple/aspen) のオルガノソルブバルブを4%水酸化ナトリウム及び0.5% MgSO₄ と12%の濃度で混合し、クアンタム テクノロジーズ マークII(Quantum Technologies Mark II)高シェアミキサーの混合室内に置かれる。室は次いで蓋がされ、O₂ガスをフラッシュして室にQで圧力をかけたり解放したりし、次いで室を最終の100psig のO₂圧力へと充填する。バルブは次いでこの圧力で4秒間高速度で混合され、そして約85℃で45分間、低速度で時々攪拌して反応される。結果は以下に示す。

【0084】

カップ数	粘度(cps)
36.1	23.8
8.1	22.4

※ 順序O

ポプラのオルガノソルブバルブを、酸素圧力が80psigに保持されたことを除いて、例1と同様に処理した。

【0086】

カップ数	粘度(cps)
36.6	20.7
9.0	18.9

カップ数の減少は約75%で、粘度は2 cps の小さな減少であった。例1及び例2の両者においてカップ数における減少は9乃至13の範囲における最終カップ数へと約70%であり、粘度においては約2 cps 又は以下のオーダーの小さな減少であった。

【0087】例3

ブリチッシュ コロンビア、プリンス ルパート、スキーナ セルロース インコーポレイテッド (Skeena Cellulose Incorporated, Prince Rupert, British Columbia) から得られたクラフト軟材ブラウンストックが例1 10 におけると同様に処理された。図2において黒丸により示した如く、オルガノソルバブルの粘度は増加した酸素脱リグニンについて実質上不変であった。これと対照的に、クラフトブラウンストックのバルブは白丸で示した様に、増加する酸素脱リグニンと共に直線的な粘度減少

1. オルガノソルバブルブラウンストック
2. 酸素抽出 (E.)

例5

順序E.

カバノキ/カエデ/ボラのオルガノソルバブルが当※

1. オルガノソルバブルブラウンストック
2. 酸素抽出 (E.)

例4及び5は酸化抽出条件が用いられる時、バルブのカップ数は約50%減少し、16乃至18の範囲の最終カップ数となるが、粘度においては約3 cps 又は以下のオーダーでの僅かな減少であった。酸化抽出を用いる一つの利点は、それが漂白プラント構造又は設計の観点からより低い資本投資しか必要としないことである。

【0091】例5A

順序O.E.

カバノキ/カエデ/ボラのオルガノソルバブルが例1の様に処理された。酸素脱リグニンに続いて、例4に★

1. オルガノソルバブルブラウンストック
 2. 酸素脱リグニン
 3. 酸素抽出 (E.)
- | (%) P / (%) NaOH | |
|------------------|-----|
| 0.25 / 1 | 8.7 |
| 0.50 / 1 | 6 |
| 0.75 / 1 | 4.8 |
| 1 / 1.5 | 4.7 |
| 1.5 / 2.0 | 4.5 |

0.75%過酸化水素で処理されたバルブの粘度は26.8であり、約58 I S O の白濁度を有した。この結果は、最初のブラウンストックに對比して、約3.2 の粘度低下が、約82%の全体の脱リグニンについて観察され得ることを指示する。

【0093】次の例においては、バルブは最初に酸素で

※少を示す。例4及び5において酸化抽出 (E.) プロセスが第一段としてオルガノソルバブルを脱リグニンするために用いられた。

【0088】例4

順序E.

ボラオルガノソルバブルがクアンタム テクノロジーズ マークIIの高シェアーの混合室に置かれた。4%水酸化ナトリウム及び0.5% $MgSO_4$ の仕込量が11%乃至12%濃度において密封された室中に入力された。酸素は32psigで高シェアーミキサー中で4秒間混合された。次の12分間に亘って酸素圧力は次第に解放され、圧力が大気圧になるまで行われた。バルブはミキサー中において次の45分間留まり、低速度で時々攪拌された。

【0089】

カップ数	粘度 (cps)
32.2	29.8
16.7	26.7

※初の酸素圧力が60psigであることを除いては例4におけると同様に処理された。

【0090】

カップ数	粘度 (cps)
36.7	17.6
18.2	17.8

★における手順に従い酸化性アルカリ抽出を行い、1%水酸化ナトリウム及び0.5%硫酸マグネシウムの仕込量を用いる過酸化水素で強化し、60分の反応時間は20psiの酸素圧力及び90°Cの温度での10分の反応時間を含んでいた。下記に示した過酸化水素及び水酸化ナトリウムの濃度範囲が用いられ、得られたバルブは使用された過酸化水素及び水酸化ナトリウムの量に依存するカップ数を有した。

【0092】

カップ数	粘度 (cps)
28	30
9.3	29.2

脱リグニンされ、次いで過酢酸で処理される。

【0094】例6

順序O (PA)

カバノキ/カエデ/ボラのオルガノソルバブルは例1と同様に10.3のカップ数まで酸素で脱リグニンされ、次いで過酢酸で処理された。酸素脱リグニンはバルブス

31

ラーを約12%の濃度でNaOHの4%溶液と、85℃、100p
s1qで45分間混合することにより進行された。1.0%
SO₂が又反応混合物に対し添加された。過酢酸段は2.7
%又は1.3%の何れかの過酢酸と2.5%NaOH又は4.0%
NaOHとそれぞれ10%濃度で混合することにより進行され*

1. オルガノソルブブラウンストック	29.0	22.9	—
2. 酸素脱リグニン	10.3	22.5	36.4
3. 酸素脱リグニン +1.3%過酢酸	5.3	24.1	58.5
4. 酸素脱リグニン +2.7%過酢酸	4.0	22.3	64.7

上記はバルブの酸素脱リグニンに過酢酸処理段が続く
時、約65%の酸素脱リグニンがカップ数5.3乃至4へと
ほぼ更に50%だけ著しく増加され、粘度においては実質
上全く減少がないことを示す。かかる処理段階は又バル
ブの白色度を約37ISOから約59乃至65ISOへと増加
する。次の例においては、酸素で脱リグニンされたバル
ブが酸素脱リグニン後、過酸化水素への二段の露出によ
り処理された。

【0096】例7

順序O(PA)(PA)及びO(PA)P

例6の酸素脱リグニンバルブが次いで例6で述べられて
いる1.3%又は2.7%過酢酸処理段の何れかで処理され※

1. オルガノソルブブラウンストック	29.0	22.9	—
2. 酸素脱リグニン	10.3	22.5	36.4
3. 酸素脱リグニン +1.3%過酢酸	—	17.5	68.1
4. 酸素脱リグニン +2.7%過酢酸	—	21.7	76.5
5. 酸素脱リグニン +2.7%過酢酸 +1.0%過酸化水素	—	14.8	76.5

* カップ数は余りに低く正確には測定できなかった。

【0098】実験3及び4における酸素脱リグニンに続く
順次の過酢酸処理段は68.1ISO及び76.5ISOという
高い白色度レベルに到り、又粘度における小さな減少
(それぞれ5及び1cps)を伴うのみであった。実験5に
おける過酸化水素での処理は、白色度レベルは又76.5
ISOであるけれども、粘度における著しくより大きな減
少を生ずる様に見える。上述の白色度レベルは何ら塩素
含有漂白化合物なしに達成され、それ故脱リグニン及び
漂白されたバルブは塩素ベースの漂白薬品からのT-OX
含有量はゼロレベルであり、それに対応して漂白流出物
はA-OX含有量がゼロレベルであることが注目すべき
である。

【0099】例8

32

※た。それに加え、0.5%DTTPA、0.5%MgSO₄及び
4.0%Na₂SiO₄がそれぞれの反応混合物の両者に対し加
えられた。反応時間は60℃で1時間であった。

【0095】これらの処理の結果は下記に示される：

カップ数	粘度(cps)	白色度(ISO)
29.0	22.9	—
10.3	22.5	36.4
5.3	24.1	58.5
4.0	22.3	64.7

※た。第三の処理段は1.3%過酢酸又は1.0%過酸化水素
の何れかで行われた。過酢酸による第三の処理段は1.3
%過酢酸、2.5%NaOH、0.1%MgSO₄、0.1%DTTPA
及びNa₂SiO₄を1時間60℃で10%濃度で反応させること
により進行された。過酸化水素による第三の処理段はバ
ルブを1.0%H₂O₂、1.0%NaOH、MgSO₄、0.2%DTTP
A及び0.4%Na₂SiO₄と60℃及び10%濃度で1時間反応
させることにより進行された。過酸化水素による第四の
処理段はバルブを1% H_2O_2 、0.8%NaOH及び0.5%DT
TPAと12%濃度において60分70℃で反応させることによ
り達成される。

【0097】これらの処理の結果は下記に示される：

カップ数	粘度(cps)	白色度(ISO)
29.0	22.9	—
10.3	22.5	36.4
—	17.5	68.1
—	21.7	76.5
—	14.8	76.5

順序O(PA)DおよびO(PA)DD

例5からのオルガノソルブバルブは例6における如く酸
素でカップ数10.3へ脱リグニンされた。バルブは次いで
過酢酸及び二酸化塩素の引き続く処理を用いて漂白され
た。脱リグニン及び過酢酸による第二段処理は例7と同
様に進行された。0.4%及び0.8%の二酸化塩素による
第三の処理段はそれぞれ0.4%ClO₂及びNaOH収しでバル
ブと10%濃度で3時間か、又は0.8%ClO₂及び0.35%Na
OHをバルブと同じ条件かの何れかで反応させることによ
り進行された。0.4%二酸化塩素による第四の処理段は
0.4%ClO₂及び0.12%NaOHと10%濃度で3時間70℃で反
応させることにより進行された。これらの処理の結果を
下記に示す。

【0100】

	カップ数	粘度(cps)	白度(ISO)
1. 酸素脱リグニン	10.3	22.5	36.4
2. 酸素脱リグニン +2.7%過酢酸	4.0	22.3	64.7
3. 酸素脱リグニン +2.7%過酢酸 +0.4%二酸化塩素	—*	21.9	75.9
4. 酸素脱リグニン +2.7%過酢酸 +0.8%二酸化塩素	—*	20.8	86.3
5. 酸素脱リグニン +2.7%過酢酸 +0.4%二酸化塩素	—*	19.8	89.6

* カップ数は余りに低くて正確には測定できなかった。

【0101】 凡ての場合において、バルブ白度は、過酢酸及び二酸化塩素による引き続く処理段により、粘度においては僅かに減少せず(3cps又は以下)に著しく増大されたが、二酸化塩素処理段を含んだ処理は白度において80ISOを超えるレベルへと著しい増加を生じた。特に実験4及び5の間の差、即ち二酸化塩素処理段を通常の洗浄段により分割することは顕著な3ポイントも白度レベルを上昇させた。89ISO超の白度レベルを達成するに要求された二酸化塩素の量は十分低く、漂白プラント流出物が未処理流出物中のバルブのトン当り0.5kg以下のAOXしか含まないものであった。次の例においては、過酸化水素処理段が酸素による脱リグニンに先行した。脱リグニン段の中のあるものは種々の過酸化処理段を伴っていた。

【0102】例9

順序PO、POP、PO(PA)及びPO(PA)P*

	カップ数	粘度(cps)	白度(ISO)
1. オルガノソルブブラウンストック	36.4	22.6	25.7
2. 2.0%過酸化水素 +酸素脱リグニン	6.1	19.4	51.4
3. 2.0%過酸化水素 +酸素脱リグニン +2.0%過酸化水素	3.0	15.1	66.4
4. 2.0%過酸化水素 +酸素脱リグニン +1.5%過酢酸	2.3	20.1	72.3
5. 2.0%過酸化水素 +1.5%過酢酸 +1.0%過酸化水素	—*	14.8	83.0

* カップ数は余りに低くて正確には測定できなかった。

【0104】 凡ての場合において、バルブの酸素脱リグニン前の過酸化水素による前処理と引き続く過酸化処理は、大いに減少したカップ数(83%又は以上)、粘度の小さな損失(8cps又は以下)及び66.4ISO乃至83ISO

* カバノキノカエデ/ボラのオルガノソルブバルブがバルブの酸素脱リグニンの前に過酸化水素で処理された。前処理すなわち第一段処理は2.0% H_2O_2 、2.8%NaOH、0.5%DTPA及び0.5% $MgSO_4$ で12%濃度、70°Cで1時間進行された。酸素脱リグニンの第二段は4.0%NaOH、0.5% $MgSO_4$ で12%濃度、85°Cで45分進行された。第三段の過酸化水素処理は処理されたバルブを2% H_2O_2 、1%NaOH、0.5% $MgSO_4$ 及び0.5%DTPAと70°Cで45分間反応させることにより達成された。第三段の過酢酸処理は1.5%過酢酸、1.5%NaOH、0.5%DTPA及び0.5% $MgSO_4$ を12%濃度で70°C3時間反応させることにより達成された。第四段の過酸化水素処理は1% H_2O_2 、0.8%NaOH及び0.5%DTPAを12%濃度で60分間70°Cで反応させることにより進行された。

【0103】

	カップ数	粘度(cps)	白度(ISO)
1. オルガノソルブブラウンストック	36.4	22.6	25.7
2. 2.0%過酸化水素 +酸素脱リグニン	6.1	19.4	51.4
3. 2.0%過酸化水素 +酸素脱リグニン +2.0%過酸化水素	3.0	15.1	66.4
4. 2.0%過酸化水素 +酸素脱リグニン +1.5%過酢酸	2.3	20.1	72.3
5. 2.0%過酸化水素 +1.5%過酢酸 +1.0%過酸化水素	—*	14.8	83.0

○の範囲の白度レベルを有するバルブをつくり出した。特に何らの塩素化合物の使用なしに、又14以上の粘度を保持して83の白度レベルが得られた。図5はこの例の順序PO(PA)Pで脱リグニンされ且つ漂白され

たオルガノソルブルブに対する溶解曲線である。P O (P A) の順序でバルブ強度の著しい損失なしに83 I S O の白色度が得られる。かかるオルガノソルブルブは二酸化塩素なしに且つ塩素ベースの漂白薬品からの T O X 含有量がゼロレベルで、且つ対応して漂白流出物の A O X 含有量がゼロレベルで83 I S O まで漂白される。次の例では過酢酸での前処理の効果又は酸性の過酢酸処理段の効果が示される。

【0105】例10

順序 (P A) O、(P A) O (P A)、(酸性 P A) O、(酸性 P A) O (P A)、(酸性 P A) O P 及び (酸性 P A) O D E D

カバノキ/カエデ/ボブラのオルガノソルブルブラウンストックがバルブが酸素脱リグニンされる前に2%過酢酸を用いて漂白されるか、又は最初に H₂SO₄ 洗浄を用いて酸性化され、次いで2%過酢酸で処理された。バルブは更に二酸化塩素、過酸化水素及び/又は過酢酸を用いて漂白された。2%過酢酸の第一処理段はバルブを2%過酢酸、0.5% D T P A 及び 0.5% MgSO₄、12%濃度で2時間70°Cで反応させることにより遂行された。2%過酢酸の第三の処理段はバルブを2%過酢酸、0.5% D T P

* A、0.5% MgSO₄、12%濃度で2時間70°Cで反応させ、苛性アルカリの添加により pH5.7 乃至 7 へとアルカリ pH 調整されることにより遂行された。酸性化過酢酸洗浄はバルブを SO₂ ガスが pH2.7 乃至 3 へバブルされた水で洗浄することにより達成された。酸素脱リグニンは4% NaOH 及び 0.5% MgSO₄、12%濃度において100psig 85°C 45分間で遂行された。実験5の第三段二酸化塩素処理はバルブを 0.5% ClO₂ と2時間70°Cで反応させることにより遂行された。これには漂白技術では慣用のやり方である様に水酸化ナトリウム抽出の第四段が続き、そこでバルブは2% NaOH で12%濃度において70°Cで2時間抽出された。第五段では、バルブは 0.6% ClO₂、0.22% NaOH と12%濃度で3時間70°Cで反応させられた。実験6のための第三段処理段は 2.2% NaOH、0.5% D T P A 及び 1.0% Na₂SiO₄ を15%濃度で2時間70°Cで反応することにより達成された。実験7に対しては、第三段は1%過酸化水素処理がバルブを1% H₂O₂、1% NaOH、1% Na₂SiO₄、0.5% D T P A と70°Cで1時間反応させることにより遂行された。結果は下記に示す。

【0108】

	カッパ数	粘度 (cps)	白色度 (I S O)
1. オルガノソルブルブラウンストック	36.3	15.0	—
2. 2.0%過酢酸			
+ 酸素脱リグニン	5.6	13.6	50.6
3. 2.0%過酢酸			
+ 酸素脱リグニン			
+ 2.0%過酢酸	—	13.3	73.6
4. H ₂ SO ₄ 洗浄			
+ 2.0%過酢酸			
+ 酸素脱リグニン	5.0	12.4	53.8
5. H ₂ SO ₄ 洗浄			
+ 2.0%過酢酸			
+ 酸素脱リグニン			
+ 0.5%二酸化塩素			
+ 2.0%アルカリ抽出			
+ 0.6%二酸化塩素	—	10.9	89.8
6. H ₂ SO ₄ 洗浄			
+ 2.0%過酢酸			
+ 酸素脱リグニン			
+ 1.0%過酢酸	—	12.7	72.2
7. H ₂ SO ₄ 洗浄			
+ 2.0%過酢酸			
+ 酸素脱リグニン			
+ 1.0%過酸化水素	—	10.0	72.0

* カッパ数は余りに低くて正確には測定できなかった。

【0107】凡てのケースにおいてカッパ数が十分70%以上減少し、粘度の減少は2乃至5 cps のオーダーで、且つ達成された白色度レベルは約50乃至約89 I S O の範囲であることがわかる。

【0108】例11

順序 (P A) O

この例においては、発生された過酢酸と市販で入手可能な過酢酸との間で比較がなされた。カバノキ/カエデ/

ボラールのオルガノソルブブラウンストックが例10により最初に1.1%過酢酸で処理され、そして次いで酸素脱*

*リグニンされた。

【0109】結果は下記に示す：

	カッパ数	粘度(cps)	白度度(ISO)
1. オルガノソルブブラウンストック	29.7	25.3	—
2. 発生過酢酸			
+ 酸素脱リグニン	5.5	24.8	53.2
3. 市販過酢酸			
+ 酸素脱リグニン	5.7	22.7	51.6

この例において、バルブは発生された、又は市販入手可能な過酢酸の何れでも処理され得る。過酢酸を発生するために用いられ得る技術の一つは酢酸の過酸化水素存在下の酸性条件下の転化によるものである。過酸化水素及び酢酸は所与のプロセスパラメータでの過酢酸への転化を最適にする様に選択された適当な比率で混合される。この例は同じ反応条件下で、同様な白色化のレスポンスが発生された又は市販の過酢酸の何れを用いても得られることを示す。例12及び13はクラフトバルブについて、それらが過酢酸で前処理される時でさえ達成されたより低いレベルの酸素脱リグニンを示す。それに加え、本発明の方法により同様に処理されたバルブと比較した時の粘度のより大きな損失及びより低い白色度のレベル※

※がある。

10 【0110】例12

順序(PA)O

スキーナ セルロース インコーポレイテッド(プリンズルパート、ブリッチェ、コンロピア)から得られたクラフト軟材ブラウンストックがそれを3.0%NaOHと80°Cで30分間反応させることにより酸素で脱リグニンされた。ブラウンストックは脱リグニンの前にバルブを1.0%過酢酸、2.2%NaOH、0.5%DTPA及び0.5%MgSO₄と、11のpHで2時間70°Cで反応させることにより前処理された。

20 【1111】

	カッパ数	粘度(cps)	白度度(ISO)
1. クラフトブラウンストック	33.2	44.2	—
2. 酸素脱リグニン	21.1	28.8	25.6
3. 1.0%過酢酸			
+ 酸素脱リグニン	19.0	23.3	34.5

明らかにカッパ数における減少は同様に処理されたオルガノソルブバルブよりも36%及び42%とずっと少なかった。同時に粘度における損失は著しく(21乃至14cps)、一方達成された白色度レベルは同様に処理されたオルガノソルブバルブに達成された値には及ばなかった。次の例に於いてはクラフト軟材ブラウンストックの追加の過酢酸漂白の効果を示す。

★

	カッパ数	粘度(cps)	白度度(ISO)
1. クラフトブラウンストック	33.2	44.2	22.8
2. 2.0%過酢酸			
+ 酸素脱リグニン	16.8	17.3	29.2
3. 2.0%過酢酸			
+ 酸素脱リグニン			
+ 1.4%過酢酸	9.4	17.6	44.9

* 25 ml 過マンガン酸塩数(permanaganate number)がカッパ数が低い時リグニン含量の指標として用いられ得る。概算の推定としてカッパ数は過マンガン酸塩数の約1.5倍である。

【0114】粘度減少は同様に処理されたオルガノソルブバルブよりずっと大きく、又白色度レベルもそれ程高くなかった。本発明の他の観点において、酸素脱リグニンされたオルガノソルブバルブは二つの二酸化塩素漂白(D)段とそれらの間のアルカリ洗浄(ODED段)を用いて高い白色度レベルまで漂白され得る。

★ 【0112】例13

順序(PA)O(PA)

例10のクラフト軟材ブラウンストックが過酢酸で前処理され、次いで酸素で脱リグニンされた。酸素での脱リグニン後、バルブは例10における如く過酢酸で処理された。

★ 【0113】

	カッパ数	粘度(cps)	白度度(ISO)
33.2	44.2	22.8	
16.8	17.3	29.2	
9.4	17.6	44.9	

【0115】例14

順序ODED

オルガノソルブバルブは例1の条件を用いて酸素でカッパ数9.7まで脱リグニンされた。このバルブは更に0.97%Cl₂と10%のバルブ濃度2時間70°Cで接触された。洗浄後バルブは2.0%NaOHと12%濃度で2時間70°Cで接触された。このバルブは次いで洗浄され、0.7%Cl₂及び0.3%NaOH 3時間70°Cで接触された。

【0116】

39

40

	カッパ数	粘度(cps)	白濁度(ISO)
1. オルガノソルブブラウストック	35	24.3	—
2. 酸素脱リグニン	9.7	20.1	—
3. 酸素脱リグニン			
+第一のCl ₂ 段			
+アルカリ抽出			
+第二のCl ₂ 段	—	15.9	91

例15

順序ODED

オルガノソルブバルブは例1の条件を用いて酸素でカッ 10
 パ数12.9まで脱リグニンされた。このバルブは更に1.42
 %Cl₂と10%のバルブ濃度2時間70°Cで接触された。洗*

* 浄後バルブは2.0%NaOHと12%濃度で2時間70°Cで接触
 された。このバルブは次いで洗浄され、0.7%Cl₂及び
 0.3%NaOH 3時間70°Cで接触された。
 【0117】

	カッパ数	粘度(cps)	白濁度(ISO)
1. ブラウンストック	37.4	17.6	—
2. 酸素脱リグニン	12.9	16.1	—
3. 酸素脱リグニン			
+第一のCl ₂ 段			
+アルカリ抽出			
+第二のCl ₂ 段	—	11.0	90.2

この例のバルブは残留塩素有機物含量を測るため分析さ 20※【0118】
 れ、次のレベルを有することが見出された。 ※

全TOX	158.0 ppm
水で浸出可能なAOX	5.4 ppm
アルコールベンゼンで抽出可能なAOX	15.0 ppm
抽出不能の有機塩素	137.0 ppm

この例は順序ODEDにより漂白されたバルブが低レ
 ベルの二酸化塩素を用いて非常に高い白濁度を達成するこ
 とを示す。この例における未処理流出物中のAOXはバ
 ルブのトン当たり約1.1kgAOXであることが予測され
 る。バルブ中のTOX残渣は他のバルブに比較して又極 30
 めて低い。

【0119】例16

順序E₂DED

カバノキ/カエデ/ボブラのオルガノバルブが4.5% ★

	カッパ数	粘度(cps)	白濁度(ISO)
1. オルガノソルブブラウストック	39.7	—	—
2. 酸素抽出(E ₂)	22.3	27.2	—
3. 酸素抽出			
+第一のCl ₂ 段			
+アルカリ抽出			
+第二のCl ₂ 段	—	19.0	91

容易にわかる様にオルガノソルブバルブはより温和な酸
 化抽出(E₂)で脱リグニンされ、そして尚91ISOの
 高い白濁度を達成し得る。

【0121】例17

順序乙

カバノキ/カエデ/ボブラのオルガノソルブバルブが確☆

	カッパ数	白濁度(ISO)
1. オルガノソルブブラウストック	20.7	—
2. 1.3%オゾン	6.6	48.3

★ 酸化ナトリウム及び0.5%Na₂SO₃の仕込で例4と同様に
 処理された。酸素はバルブと50psiで混合された。次の
 6分間にわたり酸素圧力は徐々に解放され、酸素圧力が
 大気圧になるに到った。バルブはミキサー中に60°Cで更
 に45分間留まり、低速度で時折攪拌された。酸素脱リグ
 ニンされたバルブは次いで二酸化塩素及びアルカリ抽出
 で、例14における様に第一の漂白段において2.6%二
 酸化塩素を用いて処理された。結果は下記に示す。

【0120】

	カッパ数	粘度(cps)	白濁度(ISO)
1. オルガノソルブブラウストック	39.7	—	—
2. 酸素抽出(E ₂)	22.3	27.2	—
3. 酸素抽出			
+第一のCl ₂ 段			
+アルカリ抽出			
+第二のCl ₂ 段	—	19.0	91

☆ 酸でpH約2.7乃至3へ酸性化され、次いでけは立たされ
 た。はば立たされた酸性化バルブはオゾンと絶乾(o.d.)
 バルブに対し約1.3%(w/w) オゾンで接触され、オゾン
 はガス相キャリアーとして酸素中に存在する。バルブ混
 合物はオゾン化の間攪拌された。

【0122】

	カッパ数	白濁度(ISO)
1. オルガノソルブブラウストック	20.7	—
2. 1.3%オゾン	6.6	48.3

容易にわかる様に、単一のオゾン段でカップ数は約68%減少された。

【0123】例18

順序OZ

カバノキ/カエデ/ボブラのオルガノソルブバルブが例1の条件を用いてカップ数9.9の酸素で脱リグニンされ *

1. オルガノソルブブラウストック
2. 酸素脱リグニン
3. 酸素脱リグニン

+0.5%オゾン

* 25ml過マンガン酸塩数がカップ数が低い時リグニン含量の指標として用いられる。計算の推定として、カップ数は過マンガン酸塩数の1.5倍である。

【0125】容易にわかる様に、酸素脱リグニンとそれに続くオゾン段を用いて、カップ数は90%減少され、達成された白色度レベルは65ISO以上である。

【0126】例18A

順序OE_{OP}ZP

例5Aにおけると同様E_{OP}段において0.75%過酸化剤を用いて調製されたオルガノソルブバルブが、オゾン段階に干渉するかも知れない金属を凡て除去するため、2%硫酸で3%濃度において15分間洗浄された。洗浄段階 ※

1. オルガノソルブブラウストック
2. 酸素脱リグニン
3. 酸素抽出 (E_{OP})
4. オゾン
5. 過酸化水素

この例において、最終粘度は8.2cpsであり、白色度は90ISOである。

【0128】例18B

順序OE_{OP}(PA)P

12%濃度の例5Aのオルガノソルブバルブが2%過酢★

1. オルガノソルブブラウストック
2. 酸素脱リグニン
3. 酸素抽出 (E_{OP})
4. 過酢酸
5. 過酸化水素

この例において、最終粘度は17cpsであり、白色度は90ISOである。過酢酸の使用はオゾンの使用と同様の高い白色度を結果したが、しかし可成り高い粘度においてであった。

【0130】例19

順序OZ(edta)P、OZ(PA)、OZ(edta)PD、OZ(PA)D

カバノキ/カエデ/ボブラのオルガノソルブバルブが酸素で脱リグニンされ、例18における如くオゾンで処理された。バルブは次いで約0.5%EDTAで90分間70℃で処理された。最終pHは約5乃至7であった。12%濃度

* 脱リグニンバルブは例17における如く0.5%オゾンで処理された。オゾン処理の後、バルブpHはNaOHを用いて11に調整された。NaOHでの調整後、バルブは水で中性のpHまで洗浄された。

【0124】

カップ数 白色度(ISO)

35	—
9.9	—
2.0*	65.6

※ 後、pHは約2であった。酸で洗浄されたオルガノソルブバルブは40%濃度において、例17におけると同様0.9%(w/w)のオゾンで、25℃の温度において且つ15分の反応時間で処理された。オゾン化段階に引続き、12%濃度でのバルブは次いで1%過酸化水素、1%水酸化ナトリウムで、90℃において且つ180分の反応時間で処理された。

【0127】結果は下記に示される：

カップ数 白色度(ISO)

28	—
9.3	41
4.8	58
—	80
—	90

★ 酸で90℃、4のpH及び180分の反応時間で処理された。過酢酸での処理に引続き例18Aにおけると同様過酸化水素での処理が行われた。

【0129】結果は下記に示される：

カップ数 白色度(ISO)

28	—
9.3	41
4.8	58
—	—
—	90

のEDTA処理バルブは過酸化水素で約2%で処理された。DTPAは約0.2%で70℃で3時間添加された。過酸化水素処理バルブは更に0.2%二酸化塩素で70℃3時間処理された。最終pHが3.5乃至4.5になるのに十分なNaOHが加えられた。カバノキ/カエデ/ボブラのオルガノソルブバルブが酸素で脱リグニンされ、例18における如くオゾンで処理された。バルブは次いで2%過酢酸で12%濃度で処理された。約5乃至7のpHになるに十分なNaOHが加えられた。DTPAは約0.2%で加えられ、反応は約3時間70℃で行われた。過酢酸処理バルブは更に0.2%二酸化塩素で70℃において3時間処理された。最

終pHが約 3.5乃至 4.5によるのに十分なNaOHが加えられた。
* [0131]

	カッパ数	白色度(ISO)
1. オルガノソルブブラウストック	36.3	—
2. 酸素脱リグニン	9.9	—
3. 酸素脱リグニン +0.5%オゾン	2.0*	65.6
4. 酸素脱リグニン +0.5%オゾン +0.5%EDTA +2%過酸化水素	—	81.1
5. 酸素脱リグニン +0.5%オゾン +2%過酢酸	—	84.1
6. 酸素脱リグニン +0.5%オゾン +0.5%EDTA +2%過酸化水素 +0.2%ClO ₂	—	89.1
7. 酸素脱リグニン +0.5%オゾン +2%過酢酸 +0.2%ClO ₂	—	89.6

* 25ml過マンガン酸塩数がカッパ数が低い時リグニン含量の指標として用いられ得る。概算の推定として、カッパ数は過マンガン酸塩数の 1.5倍である。

[0132] 容易にわかる様に、81 ISO以上の白色度が二酸化塩素の添加なしに達成され得る。かかるバルブは塩素ベースの漂白薬品からのTOX含有量はゼロレベルで、対応して漂白流出物のAOX含有量はゼロレベルであろう。

[0133] 例20

※ 順序Z O

カエデ/ボブラ/カパノキのオルガノソルブバルブが0.5%オゾンで例17における如く処理され、次いで例1の条件を用いて酸素で脱リグニンされた。

[0134]

※

	カッパ数	白色度(ISO)
1. オルガノソルブブラウストック	20.7	—
2. 0.5%オゾン	6.6	48.3
3. 0.5%オゾン +酸素脱リグニン	4.2	58.3

この例はオゾン段は酸素脱リグニン段の前及び後でバルブを更に脱リグニンし得ることを示す。約80%のカッパ数における減少が達成され得る。

[0135] 例21

順序Z O(edta)P

カエデ/ボブラ/カパノキのオルガノソルブバルブが例★

★20における如く処理された。バルブは次いで過酸化水素で処理された。過酸化水素段は2.5%過酸化水素と最終pH.0までのNaOHを3時間混合することにより達成される。EDTAは約0.5%で約10乃至12%の濃度において90分間70°Cで添加された。結果は下記に示す。

[0136]

	カッパ数	白色度(ISO)
1. オルガノソルブブラウストック	20.7	—
2. 0.5%オゾン	6.6	48.3
3. 0.5%オゾン +酸素脱リグニン	4.2	58.3
4. 0.5%オゾン +酸素脱リグニン +0.5%EDTA	—	—

45

+2.5%過酸化水素

この例は約86ISOが一つのオゾン段に続く酸素脱リグニンと過酸化水素段で達成され得ることを示す。二酸化塩素なしに約86ISOまで漂白されたかかるオルガノソルバルブは塩素ベース漂白薬品からのTOX含有量はゼロレベルで、対応して漂白流出物のAOX含有量もゼロレベルであろう。

*

1. オルガノソルブブラウンストック
2. 酸素脱リグニン
3. 酸素脱リグニン
+0.5%オゾン
4. 酸素脱リグニン
+0.5%オゾン
+0.8% ClO₂
5. 酸素脱リグニン
+0.5%オゾン
+0.4% ClO₂
+0.4% ClO₂

* 25ml過マンガン酸塩数がカッパ数が低い時リグニン含量の指標として用いられる。概算の推定として、カッパ数は過マンガン酸塩数の1.5倍である。

【0139】容易にわかる様に、一段又は二つの連続段における二酸化塩素の少量は白度値を90ISOまで改良した。次の例はオルガノソルブ及び軟材クラフトブラウンストックバルブの混合物の連続的脱リグニン及び漂白を示す。

【0140】例2.3

順序E、D、E、D

この例は漂白濾液の向流リサイクルによる連続的脱リグニン及び漂白を示す。脱リグニン及び漂白の段の間にバルブは次の処理段の漂白濾液を用いて洗浄された。80%のオルガノソルブバルブと20%のクラフトブラウンストックバルブを含む約11%乃至15%濃度の混合ブラウンストックバルブがE、D、E、D段を用いて脱リグニン及び漂白された。(E)段においては混合バルブは例4にお

※ける如く約3.2%の水酸化ナトリウム仕込みを用いて酸化抽出段で処理された。酸化抽出の後、バルブは(E)段の濾液で洗浄された。次の段において、混合されたバルブは第一の二酸化塩素段で飽和(o.d.)バルブ当り二酸化塩素約3%(w/w)で例1.4に類似の条件下で処理された。二酸化塩素漂白バルブは(E)段に続く第二の二酸化塩素漂白段からの漂白濾液で洗浄された。二酸化塩素漂白バルブはアルカリ抽出段に付されたが、これは0.2%過酸化水素の添加を含み、例と同じ条件を用いて約0.7%の水酸化ナトリウム仕込みで行われた。第二の二酸化塩素段は1.2%ClO₂で続いて行われ、pHは水酸化ナトリウムを用いて約3.5乃至4.5の範囲に調整された。結果は以下に示す。

【0141】

カッパ数	粘度(cps)	白度(ISO)
30	—	—
24	—	—
—	27.5	67
—	21	89

るために添加された。89ISOのバルブ白度が得られた。

【0142】本発明はその好ましい特定の実施態様に関連して記載されたが、上述の記述並びに例は本発明を説明するためのもので、その範囲を限定することを意図し

46

— 86

*【0137】例2.2

順序O、Z、D

例1.8のオルガノソルブバルブが例8における如く二酸化塩素で漂白された。

【0138】

カッパ数 白度(ISO)

35	65.6
9.9	
2.0	65.6
—	89
—	90

30

50

ないものである。本発明の範囲内で他の観点、利益及び変形が本発明に属する分野の当業者には明らかである。

【図面の簡単な説明】

【図1】 酸素脱リグニン (O_2) (Δ) 後及び酸化抽出 (E_o) (\circ) 後のアルセル (ALCELL) パルプのカップ数における減少を示すグラフである。

【図2】 アルセル及びクラフトパルプの酸素脱リグニン後のカップ数及び粘度値の減少を比較するグラフである。

【図3】 順序E、DEDで88ISOまで漂白されたオルガノソルバカバノキパルプに対する叩解曲線である。

【図4】 順序ODEDで88ISOまで漂白されたオルガノソルバカバノキ/ボブラ/カエデパルプに対する叩解曲線である。

【図5】 順序PO (PA) Pで83ISOまで漂白されたオルガノソルバカバノキ/ボブラ/カエデパルプに対する叩解曲線である。

【図6】 パルプブラウンストックの向流洗浄及び溶剤及*

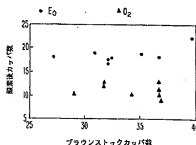
* び漂白濾液のリサイクルを用い且つ次の順序を用いる連続脱リグニン及び漂白のためのプロセスのフローチャートである: (過酸) O (過酸) (過酸) 及び (過酸) O Z (過酸)。ここで (過酸) は過酸化水素又は過酢酸の何れかである。

【図7】 パルプブラウンストックの溶剤及び漂白濾液の向流洗浄及びリサイクルを用い且つ次の順序を用いる連続脱リグニン及び漂白のためのプロセスのフローチャートである: ODE、D及びODED。

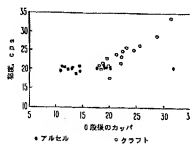
10 【図8】 パルプブラウンストックの溶剤及び漂白濾液の向流洗浄及びリサイクルを用い且つ次の順序を用いる連続脱リグニン及び漂白のためのプロセスのフローチャートである: O (過酸) D 及び OZ D。ここで (過酸) は過酸化水素又は過酢酸の何れかである。

【図9】 パルプブラウンストックの向流洗浄及び溶剤及び漂白濾液のリサイクルを用い且つ次の順序を用いる連続脱リグニン及び漂白のためのプロセスのフローチャートである: OEO、Z (過酸) 及び OEO、(過酸) (過酸)。

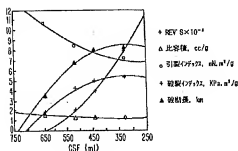
【図1】



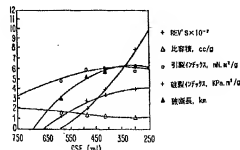
【図2】



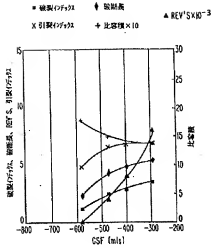
【図3】



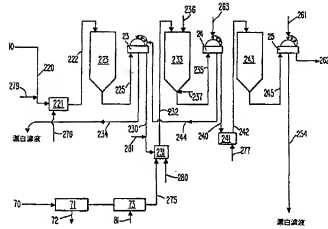
【図4】



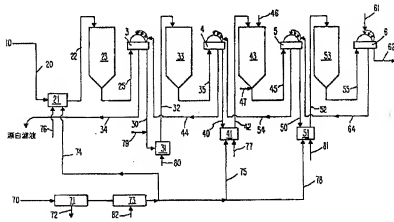
【図5】



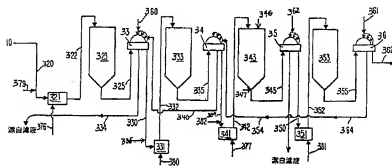
【図8】



【図6】



【図9】



[illegible]

(72)発明者 ジャイロ・エイチ・ローラ
アメリカ合衆国ペンシルバニア州19063メ
ディア, キャンビー・チェイス・7

(72)発明者	ジャンヌ・パワーズ アメリカ合衆国ペンシルバニア州19342グ レン・ミルズ、ソーントン・ロード・416
(72)発明者	ウディ・シン アメリカ合衆国ペンシルバニア州19015ブ ルックヘブン、チャンドラー・ドライブ・ 4404